

Untersuchungen zu P-Düngewirkung und Schwermetallgehalten thermochemisch
behandelter Klärschlammmaschen

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer

Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Judith Schick

aus Mainz

1. Referent: apl. Professor Dr. Dr. Dr. h.c. Ewald Schnug

2. Referent: apl. Professor Dr. Robert Kreuzig

eingereicht am: 09.09.2009

mündliche Prüfung (Disputation) am: 17.11.2009

Druckjahr 2010

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Adam, C., Peplinski, B., Kley, G., Kratz, S., Schick, J. & Schnug, E. Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen – Ergebnisse aus dem EU-Projekt SUSAN. Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft. Heft 3-4, 60. Jahrgang: 55-64 (2008).

Adam, C., Peplinski, B., Kley, G., Kratz, S., Schick, J. & Schnug, E. Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen - Ergebnisse aus dem EU-Projekt SUSAN. *Österr. Wasser- und Abfallwirtschaft*, Heft 3-4 (Sonderausgabe "IFAT 2008"): 55-64 (2008).

Adam, C., Schick, J. & Kratz, S. Düngemittel aus Klärschlammasche. Müllmagazin, 3: 16-20 (2008).

Adam, C., Schick, J., Kratz, S. & Hermann, L. Phosphorus recovery by thermochemical treatment of sewage sludge ash, Leading Edge Technology Conference (LET), International Water Association (IWA), Zurich, IWA-Publishing: 1-8 (2008).

Adam, C., Schick, J., Kratz, S., Hermann, L. & Vogel, C., 2008. Düngemittel für die Zukunft. RECYCLING magazin 15: 28-31 (2008).

Adam, C., Vogel, C., Wellendorf, S., Schick, J., Kratz, S. & Schnug, E.: Phosphorus recovery by thermochemical treatment of sewage sludge ash – results of the European FP6-project SUSAN. In: Ashley, K., Mavinic, S., Koch, F. (Hrsg.): International conference on nutrient recovery from wastewater streams: May 10-13 the Westin Bayshore hotel and resort, Vancouver, British Columbia, Canada: 417-431 (2009).

Schick, J., Kratz, S., Adam, C. & Schnug, E. Zum Düngepotential thermochemisch behandelter Klärschlammaschen. Das EU-Projekt SUSAN. Mitteilungen aus dem Julius Kühn-Institut 419. 1. Nachwuchswissenschaftler-Forum – 24. 26. November in Quedlinburg: 76-82 (2009).

Tagungsbeiträge

Schick, J., Kratz, S., Adam, C. & Schnug, E. Optionen der landwirtschaftlichen Verwertung von P aus der Abwasserreinigung: Dünger aus thermochemisch behandelten Klärschlammaschen. (Vortrag) Symposium: Ressourcen schonender Einsatz von Phosphor in der Landwirtschaft 10. bis 11. November 2008 JKI-Braunschweig (2008).

Schick, J., Kratz, S. & Schnug, E. Agrochemical investigations with thermo-chemically treated ashes. Growth tests with ash-based fertiliser products – 2006. (Poster). P-Recyclingtag am 25. Juni 2008 in Leoben (2008).

Schick, J., Kratz, S. & Schnug, E. Agrochemical investigations with thermo-chemically treated ashes. Growth tests with ash-based fertiliser products – 2007. (Poster). P-Recyclingtag am 25. Juni 2008 in Leoben (2008).

Schick, J., Kratz, S., Adam, C., Herrmann, L., Kley, G. & Schnug, E. Agronomic potential of P-fertilisers made from sewage sludge ashes – The EU-Project SUSAN. (Vortrag) EUROSOIL-Kongress in Wien, 25.29. August (2008).

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen des EU-Projektes SUSAN (Safe and Sustainable Re-Use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery). Für die finanzielle Unterstützung durch das 6. Rahmenprogramm der EU, möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Meinem Mentor, Herrn Prof. Dr. Dr. Ewald Schnug, danke ich für die Überlassung des Themas und die wissenschaftliche Begleitung der Arbeit.

Für die freundliche Übernahme des Koreferates möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Robert Kreuzig bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Sylvia Kratz, die diese Arbeit wissenschaftlich betreut hat. In zahlreichen Diskussionen hat sie mir wertvolle Anregungen gegeben und mich bei der Durchführung dieser Arbeit mit unerschöpflicher Geduld beraten und unterstützt.

Ebenso gilt mein Dank allen Kolleginnen und Kollegen des Institutes für Bodenkunde für ihre praktische Unterstützung und Hilfe, insbesondere den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Kratz für die angenehme und hilfsbreite Arbeitsatmosphäre.

Mein abschließender Dank gilt Christian Zerrath für seinen ausdauernden, hilfreichen und liebevollen Beistand in einer turbulenten Zeit.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Tabellenverzeichnis.....	V
Abbildungsverzeichnis.....	VII
Tabellen im Anhang.....	XI
Abkürzungsverzeichnis.....	XII
1 Einleitung.....	1
2 Literaturübersicht und Zielsetzung dieser Arbeit	3
2.1 Phosphor im Boden – Formen, Pflanzenverfügbarkeit und -aufnahme.....	3
2.2 Extraktionsmethoden zur Ermittlung der P-Löslichkeit P-haltiger Düngemittel und die Wirksamkeit von Dünger-P im Boden.....	6
2.3 Phosphoreliminierung aus dem Abwasser.....	9
2.4 Strategien der Klärschlammentsorgung und –verwertung.....	10
2.5 Aspekte der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung	12
2.5.1 Stoffliche Zusammensetzung von Klärschlämmen.....	12
2.5.1.1 Nährstoffe	12
2.5.1.2 Anorganische Schadstoffe	13
2.5.1.3 Organische Schadstoffe.....	16
2.5.1.4 Pathogene.....	19
2.5.2 Düngewirkung von Klärschlämmen.....	20
2.5.3 Anreicherung und Verlagerung von Schadstoffen im Pfad Boden-Pflanze infolge von Klärschlammdüngung	22
2.6 Aspekte der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlammaschen	24
2.6.1 Stoffliche Zusammensetzung von Klärschlammaschen.....	24
2.6.1.1 Nährstoffe	25
2.6.1.2 Anorganische Schadstoffe	27
2.6.1.3 Organische Schadstoffe.....	28
2.6.2 Düngewirkung von Klärschlammaschen	28
2.6.3 Anreicherung und Verlagerung von Schwermetallen im Pfad Boden-Pflanze infolge von Klärschlammaschedüngung	30

2.7	Thermochemische Behandlung von Klärschlammaschen.....	31
2.8	Zielsetzung	33
3	Material und Methoden	34
3.1	Verwendete Rohaschen und Chlordonatoren zur thermochemischen Behandlung	34
3.2	Chemische Extraktionsmethoden zu Ermittlung der Elementgehalte und P-Löslichkeiten von Rohaschen und Düngemitteln	34
3.2.1	Analyseverfahren zur Elementbestimmung in Aufschlüssen und Extrakten	36
3.2.1.1	ICP-OES	36
3.2.1.2	ICP-QMS	38
3.2.1.3	Photometrische P-Bestimmung nach Murphy & Riley und John.....	40
3.2	Gefäßversuche zur Ermittlung des Düngepotentials thermochemisch behandelter Klärschlammaschen	41
3.2.1	Gefäßversuch mit aschebasierten PK-Düngern.....	42
3.2.2	Gefäßversuch mit aschebasierten P-Düngern	44
3.3	Probenaufbereitung und Analytik.....	46
3.3.1	Methode zur Analyse von Substratproben	46
3.3.2	Methode zur Analyse von Pflanzenproben	47
3.4	Ermittlungsverfahren zur Darstellung des agronomischen Potentials	47
3.5	Statistische Auswertung.....	48
4	Ergebnisse	49
4.1	Chemische Charakterisierung unbehandelter und behandelter Klärschlammaschen sowie aschebasierter Mehrnährstoffdünger.....	49
4.1.1	Untersuchung des Einflusses thermochemischer Behandlung auf den Elementgehalt von drei Klärschlammaschen unterschiedlicher Herkunft	49
4.1.2	Untersuchung des Einflusses thermochemischer Behandlung auf die P-Löslichkeiten von drei Klärschlammaschen unterschiedlicher Herkunft	52
4.1.3	Elementgehalte der aschebasierten PK-Dünger, deren Ausgangsaschen und Kontrolldünger	56
4.1.4	P-Löslichkeiten der aschebasierten PK-Dünger, deren Ausgangsaschen und des Kontrolldüngers.....	61

4.1.5	Elementgehalte der aschebasierten P-Dünger deren Ausgangsaschen und Kontrolldünger	64
4.1.6	P-Löslichkeiten der aschebasierten P-Dünger, deren Ausgangsaschen und des Kontrolldüngers.....	68
4.2	Ergebnisse der Gefäßversuche zur Düngewirkung (Trockenmasseertrag, P-Entzüge und verfügbarer P-Gehalt) thermochemisch behandelter Klärschlammaschen	70
4.2.1	Trockenmasseerträge: Versuch mit aschebasierten PK- (Mais) und P-Düngern (Mais und Winterweizen).....	70
4.2.2	P-Entzüge: Versuch mit aschebasierten PK- (Mais) und P-Düngern (Mais und Winterweizen)	74
4.2.3	P _{CAL} -Gehalt im Substrat nach Versuchsende: Gefäßversuch mit aschebasierten PK- (Mais) und P-Düngern (Mais und Winterweizen)	79
4.3	Einfluss der P-Löslichkeit thermochemisch behandelter Klärschlammaschen auf Trockenmasseertrag und P-Entzug von Mais und den P_{CAL}-Gehalt im Substrat nach der Ernte	83
4.3.1	Gefäßversuch mit aschebasierten PK-Düngern.....	84
4.3.2	Gefäßversuch mit aschebasierten P-Düngern	89
4.4	Schwermetallkonzentrationen in Versuchssubstrat und -pflanzen infolge des Einsatzes thermochemisch behandelter Klärschlammaschen zur P-Düngung (Gefäßversuch mit aschebasierten P-Düngern)	99
4.4.1	Kalkulierte SM-Frachten im Versuchssubstrat	100
4.4.2	Schwermetallgehalte im Versuchssubstrat nach der Ernte (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	103
4.4.3	Zusammenhang zwischen den kalkulierten und den königswasserlöslichen Schwermetallgehalten im Versuchssubstrat nach der Ernte	107
4.4.4	Zusammenhang zwischen Fe- und Al-Fracht bzw. Fe-und Al-Gehalt im Versuchssubstrat nach der Düngung und der Düngewirkung von thermochemisch behandelten Klärschlammaschen	109
4.4.5	Schwermetallkonzentrationen im oberirdischen Teil der Versuchspflanzen des Versuches mit aschebasierten P-Düngern (Mais und Weizen)	110
4.4.6	Zusammenhang zwischen P- und SM-Gehalten in der oberirdischen Pflanzenmasse (Mais)	114

4.4.7	Zusammenhang zwischen königswasserlöslichen Schwermetallgehalten im Versuchssubstrat und in den Versuchspflanzen zu Versuchsende.....	116
4.4.8	Sortenspezifische Schwermetallaufnahme zweier Winterweizensorten	118
5	Diskussion	126
5.1	Chemische Charakterisierung thermochemisch behandelter Klärschlammaschen	126
5.1.1	Schwermetallgehalte in Klärschlammaschen vor und nach der thermochemischen Behandlung im Vergleich zu konventionellen mineralischen P-Düngern	126
5.1.2	Charakterisierung der P-Formen und -Löslichkeiten thermochemisch behandelter Klärschlammaschen mittels verschiedener Extraktionsmethoden	132
5.2	P-Düngewirkung thermochemisch behandelter Klärschlammaschen im Vegetationsversuch.....	136
5.2.1	Einfluss von Chlordonator, Ausgangsasche und Beheizungstechnik auf die Düngewirkung	136
5.2.2	Einfluss der Qualität der Ca-P-Verbindung auf die P-Mobilität.....	139
5.2.3	Düngewirkung von Klärschlammaschen im Vergleich zu Klärschlamm und herkömmlichen Mineraldüngern	141
5.2.3	Die tatsächliche Ausnutzung von P aus thermochemisch behandelten Klärschlammaschen im Anwendungsjahr	142
5.3	Beziehungen zwischen P-Düngewirkung thermochemisch behandelter Klärschlammaschen im Vegetationsversuch und ihren ermittelten P-Löslichkeiten in verschieden starken Extrakten	143
5.4	Einordnung thermochemisch behandelter Klärschlammaschen nach der Deutschen und Europäischen Düngemittelverordnung.....	146
5.5	Schwermetallanreicherung im System Boden-Pflanze infolge der Düngung mit thermochemisch behandelten Klärschlammaschen (Mais)	151
5.6	Sortentypische Schwermetallaufnahme zweier Winterweizensorten im Gefäßversuch	155
6	Zusammenfassung/Summary	159
7	Bibliographie	169
8	Anhang	i

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Chemische Extraktionsmethoden zur Ermittlung der P-Löslichkeit von P-haltigen Düngemitteln und ihr Anwendungsbereich nach VDLUFA.....	7
Tab. 2.2: Typische mittlere Nährstoffgehalte in Klärschlamm	13
Tab. 2.3: Grenzwertvorschläge für Schwermetallgehalte im Klärschlamm	14
Tab. 2.4: Nährstoffgehalte (%) verschiedener Klärschlammaschen unterschiedlicher Herkunft	25
Tab. 2.5: Anteile verschiedener P-Formen in Klärschlamm und Klärschlammaschen bei verschiedenen Verbrennungstemperaturen (g/kg)	26
Tab. 2.6: Schwermetallgehalte in verschiedenen Klärschlammaschen (mg/kg)..... (Adam et al., 2008a) im Vergleich zu den Grenz- und Kennzeichnungswerten der DüMV (Stand: 16.12.2008).....	27
Tab. 3.1: Zur thermochemischen Behandlung und Düngerherstellung verwendete Klärschlammaschen	34
Tab. 3.2: Extraktionsverfahren zur Bestimmung der P-Löslichkeit und des scheinbaren Elementgesamtgehaltes	35
Tab. 3.3: Vergleiche typischer Nachweisgrenzen (µg/L) bestimmter Schwermetalle für ICP-QMS, ICP-OES und GF-AAS.....	38
Tab. 3.4: Im Gefäßversuch verwendete aschebasierte PK-Dünger + PK-Kontrolle.....	42
Tab. 3.5: Charakterisierung Versuchsboden, Gefäßversuch mit aschebasierten PK-Düngern.....	43
Tab. 3.6: Düngung P-Nullvariante, Gefäßversuch mit aschebasierten PK-Düngern.....	44
Tab. 3.7: Im Gefäßversuch verwendete aschebasierte P-Dünger + SSP- Kontrolle.....	44
Tab. 3.8: Charakterisierung Versuchsboden, Gefäßversuch mit aschebasierten P-Düngern..	45
Tab. 3.9: Düngung, Gefäßversuch mit aschebasierten P-Düngern	46
Tab. 3.10: Methoden zur Extraktion und Analyse von Substratproben	47
Tab. 4.1: Kern- und Sekundärnährstoffgehalte sowie Al- und Fe-Konzentrationen der Klärschlammaschen (KSA) 2, 3, 4 (%) vor der thermochemischen Behandlung..	49
Tab. 4.2: Mikronährstoff- und Spurenelementgehalte der Klärschlammaschen (KSA) 2, 3, 4 (mg/kg) vor der thermochemischen Behandlung	49
Tab. 4.3: Nährstoffgehalte (%) der aschebasierten PK-Dünger, ihrer Ausgangsaschen sowie des Kontrolldüngers (PK).....	56
Tab. 4.4: P_{KW} -Gehalte (%) und P-Löslichkeiten (% von P_{KW}) der im Gefäßversuch eingesetzten aschebasierten PK-Dünger und deren Ausgangsaschen sowie des Kontrolldüngers.....	63
Tab. 4.5: Nährstoffgehalte (%) der aschebasierten P-Dünger und deren Ausgangsaschen sowie des Kontrolldüngers (SSP).....	64
Tab. 4.6: P_{KW} -Gehalte (%) und P-Löslichkeiten (% von P_{KW}) der aschebasierten P-Dünger und deren Ausgangsaschen sowie des Kontrolldüngers	69
Tab. 4.7: Korrelationen (Pearson) zwischen den im Labor ermittelten P-Löslichkeiten (% von P_{KW}) und der Düngewirkung der aschebasierten PK-Dünger (Trockenmasseertrag, P-Aufnahme, P_{CAL} -Gehalt im Substrat nach der Ernte).....	85
Tab. 4.8: Korrelation (Pearson) zwischen der P-Löslichkeit (% von P_{KW}) in verschiedenen starken Extraktionsmitteln und der Düngewirkung der aschebasierten P-Dünger (Trockenmasseertrag, P-Aufnahme, P_{CAL} -Gehalt im Substrat nach der Ernte) – P-Stufe 250	91

Tab. 4.9: Korrelation (Pearson) zwischen der P-Löslichkeit (% von P_{KW}) in verschiedenen starken Extraktionsmitteln und der Düngewirkung der aschebasierten P-Dünger (Trockenmasseertrag, P-Aufnahme, P_{CAL} -Gehalt im Substrat nach der Ernte) – P-Stufe 500	91
Tab. 4.10: Korrelation (Pearson) zwischen der P-Löslichkeit (% von P_{KW}) in verschiedenen starken Extraktionsmitteln und der Düngewirkung der aschebasierten P-Dünger (Trockenmasseertrag, P-Aufnahme, P_{CAL} -Gehalt im Substrat nach der Ernte) – P-Stufe 750	92
Tab. 4.11: Korrelation (Pearson) zwischen der Fe-Fracht bzw. Fe-Gehalten (KW) im Substrat im Boden und der Düngewirkung (Trockenmasseertrag, P-Aufnahme, P_{CAL} -Gehalt) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	109
Tab. 4.12: Korrelation (Pearson) zwischen der Al-Fracht bzw. Al-Gehalten (KW) im Substrat im Boden und der Düngewirkung (Trockenmasseertrag, P-Aufnahme, P_{CAL} -Gehalt) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	110
Tab. 5.1: Schwermetallgehalte in aschebasierten P- und PK-Düngern im Vergleich zu Klärschlamm und mineralischen P-haltigen Düngemitteln	129
Tab. 5.2: Relative agronomische Effizienz (RAE) sowie relative Wirkung aschebasierter PK-Dünger auf Trockenmasseertrag, P-Entzug und P_{CAL} -Gehalt und deren tatsächliche Ausnutzung im Anwendungsjahr (TAA) (Gefäßversuch mit Mais).....	137
Tab. 5.3: Relative agronomische Effizienz (RAE) sowie relative Wirkung aschebasierter P-Dünger auf Trockenmasseertrag, P-Entzug und P_{CAL} -Gehalt und deren Ausnutzung im Anwendungsjahr (TAA) (P-Stufe 500) (Gefäßversuch mit Mais)	139
Tab. 5.4: P-Wirkung von Klärschlamm und einer Klärschlammasche (Literaturauswertung)	142
Tab. 5.5: KW- und ZS-löslicher P_2O_5 -Anteil (%) aschebasierter, reiner P-Dünger	147
Tab. 5.6: Mögliche Typenbezeichnungen thermochemisch behandelter Klärschlammaschen nach deutschen und europäischen Düngemittelverordnung.....	151

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Strategien der Klärschlamm Entsorgung in Deutschland 2003	11
Abb. 2.2: Klärschlammverbleib aus der biologischen Abwasserbehandlung 1991-2004 (%) 11	
Abb. 2.3a: Mittlere Konzentrationen von Cd, Cr, Hg, Ni und Pb landwirtschaftlich verwerteter Klärschlämme (mg/kg TM)	15
Abb. 2.3b: Mittlere Konzentrationen Cu und Zn landwirtschaftlich verwerteter Klärschlämme (mg/kg TM)	15
Abb. 2.4: Schema zur Behandlung von Klärschlämmen nach dem SUSAN-Konzept	32
Abb. 4.1a-d: Nährstoffgehalte (KW) dreier unterschiedlicher Klärschlammaschen vor und nach der thermochemischen Behandlung mit drei verschiedenen Chlordonatoren 50	
Abb. 4.2 a-i: Schwermetallgehalte (KW) dreier unterschiedlicher Klärschlammaschen vor und nach der thermochemischen Behandlung mit drei verschiedenen Chlordonatoren	51
Abb. 4.3 a-f: P-Löslichkeiten (% von P_{KW}) in Klärschlammaschen vor und nach thermochemischer Behandlung in verschieden starken Extrakten	53
Abb. 4.4: Vergleich der P-Löslichkeiten in Wasser + neutralem Ammoncitrat (sequentielle Extraktion nach Fresenius-Neubauer) und neutralem Ammoncitrat (EU-Methode) (mg/kg)	54
Abb. 4.5 a-d: Al-, As-, Cd- und Cr-Gehalte (mg/kg) der aschebasierten PK-Dünger und deren Ausgangssaschen sowie des Kontrolldüngers (PK)	58
Abb. 4.5 e-h: Cu-, Fe-, Ni- und Pb-Gehalte (mg/kg) der aschebasierten PK-Dünger und deren Ausgangssaschen sowie des Kontrolldüngers (PK)	59
Abb. 4.5 i: Zn-Gehalte (mg/kg) der aschebasierten PK-Dünger und deren Ausgangssaschen sowie des Kontrolldüngers	60
Abb. 4.6 a-d: Al-, As-, Cd- und Cr-Gehalte (Al: %; restliche Elemente: mg/kg) der aschebasierten Dünger und deren Ausgangssaschen sowie des Kontrolldüngers (SSP) (BG Cd: 0,02 ppm)	65
Abb. 4.6 e-h: Cu-, Fe-, Ni- und Pb-Gehalte (Fe: %; restliche Elemente: mg/kg) der aschebasierten P-Dünger und deren Ausgangssaschen sowie des Kontrolldüngers (SSP)	66
Abb. 4.6 i: Zn-Gehalte (mg/kg) der aschebasierten P-Dünger, Ausgangssaschen sowie des Kontrolldüngers	67
Abb. 4.7: Trockenmasseerträge (Mais) P-Stufe 50 mg P pro Gefäß	70
(Versuch mit aschebasierten PK-Düngern)	70
Abb. 4.8: Trockenmasseerträge (Mais) (g/Gefäß) (alle P-Stufen) nach 10 Wochen	71
(Versuch mit aschebasierten P-Düngern)	71
Abb. 4.9: Trockenmasseerträge (Mais) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 10 Wochen	72
(Versuch mit aschebasierten P-Düngern)	72
Abb. 4.10: Trockenmasseerträge (Winterweizen) (g/Gefäß) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)	73
Abb. 4.11: P-Aufnahme (Mais) (P-Stufe 50 mg) P pro Gefäß	74
(Versuch mit aschebasierten PK-Düngern)	74
Abb. 4.12: P-Aufnahme (Mais) (mg/Gefäß) (alle P-Stufen) nach 10 Wochen	75
(Versuch mit aschebasierten P-Düngern)	75
Abb. 4.13: P-Aufnahme (Mais) (mg/Gefäß) (P-Stufe 500 mg) nach 10 Wochen	76
(Versuch mit aschebasierten P-Düngern)	76
Abb. 4.14: P-Aufnahme (Mais) (mg/Gefäß) (P-Stufe 750 mg) nach 10 Wochen	77
(Versuch mit aschebasierten P-Düngern)	77

Abb. 4.15 a und b: P-Gehalt und P-Aufnahme (Winterweizen) (mg/Gefäß).....	78
(P-Stufe 500 mg) nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	78
Abb. 4.16: Absolute P_{CAL} -Gehalte (mg/Gefäß) im Substrat nach der Ernte (Mais)	79
P-Stufe 50 mg P pro Gefäß (Versuch mit aschebasierten PK-Düngern)	79
Abb. 4.17: Relative P_{CAL} -Gehalte (% von P_{KW}) im Substrat nach der Ernte (Mais).....	80
P-Stufe 50 mg P pro Gefäß (Versuch mit aschebasierten PK-Düngern)	80
Abb. 4.18: Absolute P_{CAL} -Gehalte (mg/Gefäß) im Substrat nach der Ernte (Mais)	80
(alle P-Stufen) nach 10 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)	80
Abb. 4.19: Relative P_{CAL} -Gehalte (% von P_{ges}) im Substrat nach der Ernte (Mais).....	81
(alle P-Stufen) nach 10 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)	81
Abb. 4.20: Absolute P_{CAL} -Gehalte (mg/kg) im Substrat nach der Ernte (Winterweizen)	
(mg/Gefäß) (P-Stufe 500 mg) nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-	
Düngern).....	82
Abb. 4.21: Relative P_{CAL} -Gehalte (% von P_{KW}) im Substrat nach der Ernte (Winterweizen)	
(mg/Gefäß) (P-Stufe 500) nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-	
Düngern).....	82
Abb. 4.22 a und b: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in alkalischem	
Ammoncitrat (AAC) (% von P_{KW}) und P-Aufnahme (mg/Gefäß) bzw. P_{CAL} -Gehalt	
(mg/kg) im Substrat nach der Ernte - Versuch mit aschebasierten PK-Düngern...	86
Abb. 4.23 a und b: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in Wasser + neutralem	
Ammoncitrat ($W_{FN}+NAC_{FN}$) (FN= Methode nach Fresenius-Neubauer) (% von	
P_{KW}) und P-Aufnahme (mg/Gefäß) bzw. P_{CAL} -Gehalt (mg/kg) im Substrat nach	
der Ernte -Versuch mit aschebasierten PK-Düngern	87
Abb. 4.24 a und b: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in neutralem	
Ammoncitrat (NAC_{EU}) (EU=EU-Methode) (% von P_{KW}) und P-Aufnahme	
(mg/Gefäß) bzw. P_{CAL} -Gehalt (mg/kg) im Substrat nach der Ernte - Versuch mit	
aschebasierten PK-Düngern	88
Abb. 4.25 a und b: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in Ameisensäure (AS)	
(% von P_{KW}) und P-Aufnahme (mg/Gefäß) - Versuch mit aschebasierten PK-	
Düngern	89
Abb. 4.26 a-d: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in Wasser und neutralem	
Ammoncitrat ($W_{FN}+NAC_{FN}$) bzw. neutralem Ammoncitrat (NAC_{EU}) (FN=	
Methode nach Fresenius-Neubauer; EU= EU-Methode) (% von P_{KW}) und P-	
Aufnahme (mg/Gefäß) bzw. P_{CAL} -Gehalt (mg/kg) im Substrat nach der Ernte -	
Versuch mit aschebasierten P-Düngern (P-Stufe 250).....	93
Abb. 4.27 a-d: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in Wasser und neutralem	
Ammoncitrat ($W_{FN}+NAC_{FN}$) bzw. neutralem Ammoncitrat (NAC_{EU}) (FN=	
Methode nach Fresenius-Neubauer; EU= EU-Methode) (% von P_{KW}) und	
Trockenmasseertrag (g/Gefäß) bzw. P-Aufnahme (mg/Gefäß) - Versuch mit	
aschebasierten P-Düngern (P-Stufe 500)	94
Abb. 4.28 a und b: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in Wasser und neutralem	
Ammoncitrat ($W_{FN}+NAC_{FN}$) bzw. neutralem Ammoncitrat (NAC_{EU}) (FN=	
Methode nach Fresenius-Neubauer; EU= EU-Methode) (% von P_{KW}) und P_{CAL} -	
Gehalt (mg/kg) im Substrat nach der Ernte - Versuch mit aschebasierten P-	
Düngern (P-Stufe 500)	95
Abb. 4.29 a-c: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in alkalischem Ammoncitrat	
(AAC), Zitronensäure (ZS) bzw. Ameisensäure (AS) (% von P_{KW}) und	
Trockenmasseertrag (g/Gefäß) - Versuch mit aschebasierten P-Düngern (P-Stufe	
500).....	96

Abb. 4.30 a-d: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in Wasser und neutralem Ammoncitrat ($W_{FN}+NAC_{FN}$) bzw. neutralem Ammoncitrat (NAC_{EU}) (FN= Methode nach Fresenius-Neubauer; EU= EU-Methode) (% von P_{KW}) und P-Aufnahme (mg/Gefäß) bzw. P_{CAL} -Gehalt im Substrat nach der Ernte- Versuch mit aschebasierten P-Düngern (P-Stufe 750)	97
Abb. 4.31 a und b: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in Wasser (W) bzw. alkalischem Ammoncitrat (AAC) und. P-Aufnahme (mg/Gefäß) - Versuch mit aschebasierten P-Düngern (P-Stufe 750)	98
Abb. 4.32 a und b: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in Zitronensäure (ZS) und P-Aufnahme (mg/Gefäß) bzw. P_{CAL} -Gehalt im Substrat nach der Ernte- Versuch mit aschebasierten P-Düngern (P-Stufe 750).....	98
Abb. 4.33 a-d: Kalkulierte Al-, As-, Cd- und Cr-Frachten (mg/Gefäß) in Abhängigkeit von steigenden P-Stufen bei Düngung mit verschiedenen aschebasierten Produkten und einem SSP-Kontrolldünger (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)	101
Abb. 4.33 e-h: Kalkulierte Cu-, Fe-, Ni- und Pb-Frachten (mg/Gefäß) in Abhängigkeit von steigenden P-Stufen bei Düngung mit verschiedenen aschebasierten Produkten und einem SSP-Kontrolldünger (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)	102
Abb. 4.33 i: Kalkulierte Zn-Frachten (mg/Gefäß) in Abhängigkeit von steigenden P-Stufen bei Düngung mit verschiedenen aschebasierten Produkten und einem SSP-Kontrolldünger (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)	103
Abb. 4.34 a-d: Analysierte Al, As-, Cd-, und Cr-Konzentration (KW-extrahierbar) im Versuchssubstrat nach der Ernte in Abhängigkeit von der P-Stufe (nach Düngevarianten getrennt) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	105
Abb. 4.34 e-h: Analysierte Cu, Cr-, Fe-, und Ni-Konzentration (KW-extrahierbar) im Versuchssubstrat nach der Ernte in Abhängigkeit von der P-Stufe (nach Düngevarianten getrennt) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	106
Abb. 4.34 i: Analysierte Zn-Konzentration (KW-extrahierbar) im Versuchssubstrat nach der Ernte in Abhängigkeit von der P-Stufe (nach Düngevarianten getrennt) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)	107
Abb. 4.35 a-c: Analysierte Cr-, Cu-, und Ni-Gehalte(KW-extrahierbar) im Versuchssubstrat nach der Ernte in Abhängigkeit von der „kalkulierten SM-Konzentration mit Grundbelastung“ (kal. m. GB) zu Versuchsbeginn (nach Düngevarianten getrennt) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	108
Abb. 4.36: P_{CAL} -Gehalt im Substrat nach der Ernte in Abhängigkeit von den königswasserlöslichen Al-Gehalten im Substrat nach der Ernte (Regression über alle Dünger) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	110
Abb. 4.37 a-d: Analysierte Al-, As-, Cd- und Cr-Konzentration (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Mais) zum Erntezeitpunkt in Abhängigkeit von der P-Stufe (nach Düngevarianten getrennt) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	112
Abb. 4.37 e-h: Analysierte Cu-, Fe-, Ni- und Pb-Konzentration in der oberirdischen Pflanzenmasse (Mais) zum Erntezeitpunkt in Abhängigkeit von der P-Stufe (nach Düngevarianten getrennt) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	113
Abb. 4.37 i: Analysierte Zn-Konzentration in der oberirdischen Pflanzenmasse (Mais) zum Erntezeitpunkt in Abhängigkeit von der P-Stufe (nach Düngevarianten getrennt) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	114
Abb. 4.38 a-d: Zusammenhang zwischen der P- und der As-, Cd-, Fe- und Ni-Konzentration in der oberirdischen Pflanzenmasse (Mais) zum Erntezeitpunkt (Versuch mit aschebasierten P-Düngern) (Regression über alle Varianten).....	115

Abb. 4.38 e: Zusammenhang zwischen der P- und der Pb-Konzentration in der oberirdischen Pflanzenmasse (Mais) zum Erntezeitpunkt (Versuch mit aschebasierten P-Düngern) (Regression über alle Varianten)	116
Abb. 4.39: Cr-Konzentration in der oberirdischen Pflanzenmasse (Mais) zum Erntezeitpunkt in Abhängigkeit der SM_{KW} -Gehalte im Substrat (Versuch mit aschebasierten P-Düngern) (Regression über alle Varianten)	117
Abb. 4.40: Cd-Konzentrationen im Spross der Maispflanzen zum Erntezeitpunkt in Abhängigkeit von der Frucht (mg/Gefäß) infolge von P-Düngung (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	117
Abb. 4.41: Mn-Gehalte (mg/kg)) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	119
Abb. 4.42: Al-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	119
Abb. 4.43: Cr-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	120
Abb. 4.44: Fe-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	120
Abb. 4.45: Ni-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	121
Abb. 4.46: As-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	122
Abb. 4.47: Cd-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	122
Abb. 4.48: Zn-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	123
Abb. 4.49: Cu-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	124
Abb. 4.50: Pb-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern).....	124
Abb. 5.1: Ausgewählte Mineralphasen, die in der (Roh)-Asche KSA 2 vor und nach deren thermochemischer Behandlung mit $MgCl_2$ bei Temperaturen zwischen 350 und 1050°C mittels XRD nachgewiesen wurden (Quelle: Adam et al., 2008b).....	134
Abb. 5.2: Veränderung der P-Löslichkeit von KSA 2 (roh) während der thermochemischen Behandlung mit steigender Temperatur in 2%iger Zitronensäure. Zum Vergleich: P-Löslichkeit eines SSP (Quelle: Adam et al., 2009)	134

Tabellen im Anhang

Tab. A.1: Elementgehalte (mg/kg) (MW) KSA 2, KSA 3 und KSA 4 vor (=roh) und nach der Behandlung mit CaCl_2 , KCl und MgCl_2	i
Tab. A.2: P-Löslichkeiten (mg/kg) (MW) KSA 2, KSA 3 und KSA 4 unbehandelt (=roh) und nach der Behandlung mit CaCl_2 , KCl und MgCl_2 in verschiedenen Extrakten	ii
Tab. A. 3: P-Löslichkeiten (mg/kg) thermochemisch behandelter Aschen und deren Ausgangsaschen in neutralem Ammoncitrat + Wasser (nach Fresenius-Neubauer) und neutralem Ammoncitrat.....	iii
Tab. A.4: Elementgehalte (mg/kg) (MW) aschebasierter PK-Dünger und PK-Kontrolle	iv
Tab. A.5: P-Löslichkeiten (mg/kg) aschebasierter PK-Dünger und PK-Kontrolle.....	iv
Tab. A.6: Elementgehalte (mg/kg) (MW) aschebasierter P-Dünger und P-Kontrolle.....	v
Tab. A.7: P-Löslichkeiten (mg/kg) aschebasierter P-Dünger und P-Kontrolle	vi
Tab. A.8: Königswasserlösliche Schwermetallgehalte (mg/kg) Rohboden (verwendet für Gefäßversuch mit aschebasierten P-Düngern)	vi
Tab. A.9: Trockenmasseertrag (g/Gefäß), P-Gehalt Spross (mg/kg) und P_{CAL} -Gehalt (mg/kg) im Substrat nach der Ernte (Versuch mit PK-Düngern) (Mais).....	vii
Tab. A.10: Trockenmasseertrag (g/Gefäß), P-Gehalt Spross (mg/kg) und P_{CAL} -Gehalt (mg/kg) im Substrat nach der Ernte (Versuch mit P-Düngern)(Mais).....	viii
Tab. A.11: Trockenmasseertrag (g/Gefäß), P-Gehalt Spross (mg/kg) und P_{CAL} -Gehalt (mg/kg) im Substrat nach der Ernte (Versuch mit P-Düngern) (Weizen)	xiii
Tab. A.12: Königswasserlösliche Schwermetallgehalte (mg/kg) Substrat (Versuch mit P-Düngern) (Mais).....	xiv
Tab. A.13: Schwermetallgehalte (mg/kg) oberirdische Pflanzenmasse (Versuch mit P-Düngern) (Mais).....	xxi
Tab. A.14: Schwermetallgehalte (mg/kg) oberirdische Pflanzenmasse (Versuch mit P-Düngern) (Weizen).....	xxviii
Tab. A.15: Korrelationen (Pearson) zwischen dem kalkulierten Schwermetallgehalt im Substrat zu Versuchsbeginn und den königswasserlöslichen Schwermetallgehalten im Versuchssubstrat nach der Ernte (Versuch mit P-Düngern) (Mais)	xxxi
Tab. A.16: Korrelationen (Pearson) zwischen den P- und Schwermetallgehalten im Pflanzenspross nach der Ernte (Versuch mit P-Düngern) (Mais)	xxxiii
Tab. A.17: Korrelationen (Pearson) zwischen den Schwermetallgehalten in Pflanzenspross und Versuchssubstrat nach der Ernte (Versuch mit P-Düngern) (Mais)	xxxiv
Tab. A.18: Korrelationen (Pearson) zwischen den kalkulierten Schwermetallfrachten und den Schwermetallgehalten im Pflanzenspross (Versuch mit P-Düngern) (Mais)....	xxxvi

Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
α	Irrtumswahrscheinlichkeit
AAC	alkalisches Ammoncitrat
AbfKlärV	Klärschlammverordnung
ANOVA	Varianzanalyse
AS	Ameisensäure
DBT	Dibutylzinn
DBDE	Decabromdiphenylether
DCP	Dicalciumphosphat
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DEHP	Diethylhexylphthalat
dir	direkter Beheizungsprozess (Gasfeuerung)
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
DüMV	Düngemittelverordnung
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
g	Gramm
GB	Grundbelastung
HAP	Hydroxyapatit
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
ICP-QMS	Inductively Coupled Plasma-Quadrupol Mass Spectrometry
ind	indirekter Beheizungsprozess (elektrische Befeuerung)
FM	Frischmasse
kg	Kilogramm
KSA 1	Klärschlammasche; eisenarm/aluminiumreich
KSA 2	Klärschlammasche; durchschnittliche Al- und Fe-Gehalte
KSA 3	Klärschlammasche; niedrige Fe-, hohe Ca-Gehalte
KSA 4	Klärschlammasche; durchschnittliche Fe-, niedrige Ca- gehalte
LAS	lineare Alkylbenzolsulfonate
MBT	Monobutylzinn
MCP	Monocalciumphosphat
mg	Milligramm

µg	Mikrogramm
MW	Mittelwert
NAC	neutrales Ammoncitrat
n.b.	nicht bestimmt
NP	Nonylphenol
n.s.	nicht signifikant
p	Signifikanzniveau
P _{CAL}	pflanzenverfügbare Phosphor nach CAL(Calcium-Acetat-Lactat)-Methode
P _{KW}	königswasserlöslicher Phosphorgehalt
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCDD/F	polychlorierte Dibenzodioxine/-furane
PeBDE	Pentabromdiphenylether
ppm	parts per million
R ²	Bestimmtheitsmaß
SM _{KW}	königswasserlöslicher Schwermetallgehalt
SSP	Single-Superphosphat
t	Tonne
TBT	Tributylzinn
TM	Trockenmasse
TSP	Triple-Superphosphat
VDLUFA	Verband deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten
W	Wasser
ZS	Zitronensäure

1 Einleitung

Klärschlämme enthalten eine Reihe für Pflanzen essentieller Makro- und Mikronährstoffe. Insbesondere ein ökologisch vertretbarer Rückgewinn des in den Klärschlämmen enthaltenen Phosphors ist hinsichtlich des Gedankens der Nachhaltigkeit zur Schonung der endlichen Phosphorressourcen wünschenswert. Derzeit können etwa 18 Mrd. t der Weltphosphatreserven als abbauwürdig erachtet werden; ihre statistische Lebensdauer liegt bei etwa 115 Jahren. Weitere 50 Mrd. t nachgewiesener Reserven sind noch nicht hinreichend untersucht oder zu heutigen Bedingungen nicht wirtschaftlich zu erschließen (Elsner, 2008). Bei einer direkten P-Rückgewinnung aus dem Klärschlamm oder der Klärschlammasche sind jährlich etwa 64000 t P rückgewinnbar. Bei einem Mineraldüngerabsatz von ca. 115646 t P/a (2006/2007) in der BRD wäre es demnach theoretisch möglich, etwa 55% der durch Mineraldünger gedüngten P-Menge mit aus Klärschlämmen zurückgewonnenem Phosphor zu substituieren und so die Rohphosphatreserven zu schonen (Jardin, 2003; Industrieverband Agrar, 2007). Durch die Zufuhr von organischer Substanz (Humuswirkung) und Kalk erfolgt mit der Klärschlammausbringung neben einer Düngewirkung auch eine Verbesserung der Bodeneigenschaften (Stadelmann et al., 2002).

Ungünstigerweise birgt aber der Einsatz unbehandelter Klärschlämme in der Landwirtschaft ein hohes Gefährdungspotential: Neben den für die Pflanzenernährung erwünschten Makro- und Mikronährstoffen gelangen durch Klärschlammdüngung auch eine Vielzahl von anorganischen und organischen Schadstoffen sowie Pathogene auf landwirtschaftlich genutzte Flächen; daher kann durch die Ausbringung von unbehandelten Klärschlämmen in der Landwirtschaft kein sicheres Recycling hinsichtlich einer Erzeugung qualitativ hochwertiger Nahrungsmittel und des Erhaltes der Bodenfruchtbarkeit erfolgen (Rogasik et al., 2003). Darüber hinaus zeigt der in Klärschlämmen enthaltene Phosphor im Vergleich zu mineralischen P-Düngern eine schlechtere, weil deutlich langsamere Wirkung (Gutser, 1996). Je nach Interessenlage werden von den Befürwortern und Gegnern der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung die dadurch entstehenden Vor- und Nachteile mehr oder weniger deutlich in den Vordergrund gerückt; die Meinungen zur landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung gehen sehr stark auseinander und werden seit langem heftig diskutiert. Auch die landwirtschaftliche Verwendung von Klärschlammasche, die aus der thermischen Behandlung von Klärschlämmen resultiert, ist nicht uneingeschränkt zu empfehlen. Zwar werden durch eine Verbrennung die organischen Schadstoffe reduziert oder sogar vollständig entfernt, es erfolgt aber durch Massenverlust eine Aufkonzentrierung der enthaltenen anorganischen Schadstoffe.

Da aus den bereits genannten Gründen eine Rückführung des in Klärschlämmen enthaltenen Phosphors in den Nährstoffkreislauf erstrebenswert ist, werden derzeit eine Vielzahl von Verfahren entwickelt, die die Rückgewinnung eines P-haltigen, in der Landwirtschaft einsetzbaren Rohstoffes zum Ziel haben. Ein derartiger Rohstoff muss frei von organischen Schadstoffen sein und seine Schwermetallgehalte sollten unter den entsprechenden, in der Düngemittelverordnung festgelegten Grenzwerten liegen. Ebenfalls zu beachten ist, dass der rückgewonnene Phosphor für die Pflanze gut verfügbar ist. Daher ist es erforderlich zu ermitteln, in welcher Form der rückgewonnene Phosphor vorliegt, was für die Pflanzenverfügbarkeit ausschlaggebend ist, und inwieweit dieses Produkt die Düngewirkung mineralischer Düngemittel (z.B. Superphosphat) erreichen kann. Des Weiteren gilt es, ein solches P-haltiges Rohprodukt u.a. hinsichtlich seiner P-Löslichkeit in die Typenliste der Düngemittelverordnung einzuordnen. In der deutschen Düngemittelverordnung sind bereits eine Vielzahl von Extraktionsverfahren zur Bestimmung der P-Löslichkeit festgelegt, von denen aber nur die Wasser- und die Mineralsäureextraktion für alle verschiedenen Mineraldünger einsetzbar sind. Die einzelnen Methoden extrahieren jeweils unterschiedliche P-Fractionen bzw. P-Bindungsformen (Kratz & Schnug, 2009). Fraglich ist, ob mit einer dieser für mineralische P-haltige Dünger festgelegten Methoden auch Aussagen über die P-Verfügbarkeit von Düngern getroffen werden können, die aus Klärschlamm oder Klärschlammaschen rückgewonnen wurden.

Die folgenden Kapitel geben zunächst einen Überblick über die natürlichen P-Formen im Boden und deren Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit. Des Weiteren wird näher auf die verschiedenen Möglichkeiten der Entsorgung bzw. der stofflichen Verwertung von Klärschlamm, insbesondere seiner Nutzung in der Landwirtschaft und seine typische stoffliche Zusammensetzung eingegangen. Im Anschluss werden Untersuchungen zur Düngewirkung von Klärschlämmen und Klärschlammaschen sowie zur Anreicherung und Pflanzenaufnahme von organischen und anorganischen Schadstoffen als Folge ihrer landwirtschaftlichen Anwendung vorgestellt. Aufgrund der Schadstoffeinträge, die mittels Düngung mit Klärschlamm und Klärschlammasche auf landwirtschaftliche Flächen erfolgen, wurde ein Verfahren entwickelt, das mittels thermochemischer Behandlung für eine Schwermetallentfrachtung von Klärschlammaschen sorgt. Die Düngewirkung derartig behandelter Klärschlammaschen ist Gegenstand dieser Arbeit, daher ist diesem Verfahren ein eigenes Kapitel gewidmet.

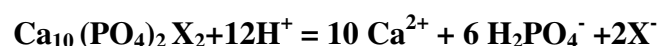
2 Literaturübersicht und Zielsetzung dieser Arbeit

2.1 Phosphor im Boden – Formen, Pflanzenverfügbarkeit und -aufnahme

In der Natur kommt Phosphor nicht in elementarer Form, sondern fast vollständig als Orthophosphat (PO_4^{3-}) im Boden vor (Frossard et al., 1995). Der P-Gesamtgehalt in Mineralböden liegt zwischen 0,02% und 0,15%, im Durchschnitt bei etwa bei 0,05%. Davon ist nur ein sehr geringer P-Anteil in der Bodenlösung zu finden (Amberger, 1996: meist $<0,2 \text{ mg P L}^{-1}$; Sharpley, 2000: $< 0,01 \text{ mg P L}^{-1}$), daher liegt nur ein geringer Teil des gesamten Phosphors in pflanzenverfügbarer Form vor. Der P-Bedarf einer Kulturart kann durch das in der Bodenlösung vorliegende P nicht vollständig gedeckt werden, eine Nachlieferung des entzogenen P aus dem Boden ist erforderlich (Amberger, 1996; Sharpley, 2000). Aus dem Bodenvorrat nachgeliefertes oder durch Düngung zugeführtes Phosphat wird entweder von der Pflanze aufgenommen oder durch physiko-chemische Prozesse umgesetzt. Das Resultat dieser Prozesse ist eine Immobilisierung oder Reduzierung der Pflanzenverfügbarkeit (Amberger, 1996; Sharpley, 2000). Bei den Prozessen im Boden kann zwischen chemischen Reaktionen wie z.B. Ausfällung und Lösung oder Sorption und Desorption und biologischen Prozessen wie Immobilisierung und Mineralisierung, die durch P-Aufnahme sowie durch den Zerfall von Pflanzen ausgelöst wird, unterschieden werden (Sharpley, 2000; Frossard et al., 1995). Diese Reaktionen werden von einer Vielzahl von Faktoren wie z.B. pH-Wert, Redoxpotential, Humusgehalt und biologischer Aktivität (Temperatur) entscheidend beeinflusst. So dominiert im sauren Bereich (zwischen pH 3 und 6) H_2PO_4^- in der Bodenlösung, mit steigendem pH-Wert tritt auch HPO_4^{2-} verstärkt auf (Amberger, 1996). Auf die Bodenprozesse, die zur Entstehung der verschiedenen P-Formen führen, und ihre Eigenschaften soll im Folgenden kurz näher eingegangen werden.

Auflösung/Ausfällung

Allgemein werden Lösungs- und Ausfällungsreaktionen im neutralen oder kalkhaltigen Milieu von Ca bestimmt. In saurem Milieu dagegen sind Al und Fe die dominierenden Kationen. Das im Boden am häufigsten vorkommende primäre P-Mineral ist der Apatit $[\text{Ca}_{10}\text{X}_2(\text{PO}_4)_6; \text{X} = \text{OH}^-, \text{F}^-]$, der auch das wichtigste Ausgangsmaterial für mineralische P-Dünger darstellt. Er ist im kalkhaltigen Milieu sehr stabil, seine Auflösung erfordert eine aus dem Boden oder von Wurzeln und Mikroorganismen stammende H^+ -Quelle, sowie eine Senke für Ca und P.



Aufgrund dieser Voraussetzung haben Rohphosphate einen niedrigeren landwirtschaftlichen Wert in Böden mit einem pH-Wert über 6.2 (Frossard et al., 1995; Amberger, 1996; Sharpley, 2000). Erfolgt eine Adsorption von P an die Oberfläche eines reinen Calcits, kann eine Ausfällung von Monocalciumphosphat [MCP, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$] folgen. Diese kann sich weiter zu Dicalciumphosphat – Dihydrat [DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], zu Oktocalciumphosphat [OCP, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] und letztendlich zu Hydroxyapatit [HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] umwandeln. Auch durch P-Düngung dem Boden zugeführtes Monocalciumphosphat neigt dazu, sich schnell zu Dicalciumphosphat umzuwandeln. Aufgrund seiner schlechten Löslichkeit kontrolliert der Apatit die Konzentration von P in der Bodenlösung, DCPD und OCP bleiben für gewöhnlich nicht im Boden bestehen (Syal & DeDatta, 1991; Amberger, 1996). Die Bildung verschiedener Ca-Phosphate konnte nach P-Düngung beobachtet werden; eine Entstehung von Apatit wird nur selten beobachtet. Grund ist die Gegenwart von Verunreinigungen wie z.B. organischen Säuren oder Mg, die durch eine Adsorption an der Oberfläche des Ursprungskristalls die Entstehung von Apatit verhindern. Organische Säuren, die z.B. an DCPD-Kristalloberflächen adsorbiert vorliegen, können als neue Kerne für DCPD-Kristalle dienen und eine Weiterbildung zu OCP oder HAP verhindern. Dies könnte den Anstieg von verfügbarem P in kalkhaltigen Böden, die mit organischen P-Quellen (Gülle, Klärschlamm) versorgt wurden, im Gegensatz zu nur mit mineralischen P-Düngern versorgten Flächen erklären (O'Connor et al., 1986; Frossard et al., 1995).

In Al und Fe dominierten Böden können nur wenige gut kristallisierte Ausfällungen beobachtet werden. Grundsätzlich reagiert P mit Al-Oxiden und bildet amorphe Al-Phosphate oder geordnete Phasen wie Sterretit [$\text{Al}(\text{OH})_3\text{HPO}_4\text{H}_2\text{PO}_4$] oder mit Fe-Oxiden zu Ausfällungen wie Tinticit [$\text{Fe}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] oder Griphit [$\text{Fe}_3\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 5(\text{OH})_2$]. Erhöhte Konzentrationen von Fe- und Al-Ionen in sehr sauren Böden begünstigen die Bildung von Eisen- und Aluminiumphosphaten wie Strengit [$\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$], Variscit [$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] oder im sauren, anaeroben Milieu $\text{Fe}_3^{\text{II}*}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Amberger 1996). Viele weitere amorphe gemischte Al-Fe-Si-P Verbindungen wurden in Böden mit hohen P-Konzentrationen aus P-haltigem Muttergestein, sowie hohen P-Düngermengen oder Gülleanwendungen festgestellt (Frossard et al., 1995; Amberger, 1996; Sharpley, 2000).

Sorption/Desorption

Die Phosphatsorption, eine spezifische Anionenadsorption, erfolgt aufgrund der hohen Affinität des Phosphates an positiv geladenen Al- bzw. Fe-Atomen, die an der Oberfläche von Oxiden, Hydroxiden und Tonmineralen zu finden sind. So ist besonders in sauren Böden

durch Freisetzung von Fe- und Al-Oxiden eine starke P-Sorption und durch Auftreten von freien Fe^{3+} - und Al^{3+} -Ionen aus dem Tonzerfall die Bildung stabiler Fe- und Al-Phosphate zu beobachten (Amberger, 1996; Sharpley, 2000). Phosphationen können in die Koordinationshülle von Fe- und Al-Atomen eindringen und verdrängen so OH^- -Ionen oder H_2O -Moleküle. Die P-Sorption ist also in sauren Böden aufgrund der hohen Konzentration von Fe- bzw. Al-Oxiden besonders stark und nimmt mit steigendem pH-Wert und somit zunehmender OH^- -Konzentration ab. Grund ist die jetzt höhere negative Ladung an den Oxidoberflächen und die reduzierte Polarisierung der Al- oder Fe-O Verbindungen (Frossard et al., 1995; Amberger, 1996; Sharpley, 2000).

Etwa die Hälfte der organischen P-Verbindungen machen die sehr stabilen Salze oder Abspaltprodukte der Inosithexaphosphorsäure (Phytat) aus. Organische Phytat-Anionen werden stärker sorbiert als anorganisches Phosphat, dies erklärt auch die schlechte Verfügbarkeit dieser Substanzen auf sesquioxidreichen Böden im Vergleich zu tonarmen Sandböden. In der Bodenlösung kommt es im sauren Milieu zur Bildung von schwer löslichen Fe-, Al- und Zn-Phytaten, im neutralen bis alkalischen Bereich dagegen zu Ca- und Mg-Phytaten. Durch Phytase, einem von Pflanzen ausgeschiedenem Enzym, kann stufenweise P abgespalten werden (Amberger, 1996).

Sorbierte Phosphate haben in Hinblick auf die Pflanzenernährung eine größere Bedeutung als anorganische ausgefällte Phosphate. Mineralische Phosphatdüngemittel, die dem Boden zugeführt werden, gehen zu einem geringen Teil in die Bodenlösung ein, der Rest wird in stabilere Bodenphosphate überführt oder an Fe- oder Al-Oxiden sorbiert (Amberger, 1996).

Pflanzenaufnahme von Phosphaten

P wird meist als H_2PO_4^- , unter neutralen bis alkalischen Bedingungen auch als HPO_4^{2-} von den Pflanzen aufgenommen (Amberger, 1996). An Fe- und Al-Oxide sorbierte Phosphationen oder schwerlösliche Ca-Phosphate können durch organische Säurereste bzw. durch Protonenabscheidung in Lösung gebracht werden und sind somit pflanzenverfügbar. Auf diese Weise können Pflanzenwurzeln sowie Mikroorganismen P in der Rhizosphäre durch Wurzelausscheidungen mobilisieren. Organische Stoffwechselsäuren (z.B. Citronen-, Ameisen-, Essig-, Oxalsäure), Kohlensäuren, sowie Fulvo- und Huminsäuren zeigen eine hohe Affinität zu Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Al^{3+} - und Fe^{3+} -Ionen in der Bodenlösung und können sich z.B. Ca aus Ca-Phosphaten aneignen und unter Freisetzung von Phosphat Chelatkomplexe bilden. Eine Änderung des pH-Wertes (durch Kalkung oder physiologisch sauer wirkende Düngemittel) oder Zufuhr von organischem Material kann eine deutliche Mobilisierung von

Bodenphosphat erreichen oder die Bildung schwer löslicher P-Verbindungen verhindern (Amberger, 1996).

2.2 Extraktionsmethoden zur Ermittlung der P-Löslichkeit P-haltiger Düngemittel und die Wirksamkeit von Dünger-P im Boden

Während für N- und K-Dünger angenommen wird, dass die Nährstoffe komplett verfügbar sind und somit der Gesamtnährstoffgehalt zur Bewertung herangezogen wird, ist dies für P-Dünger nicht der Fall. Je nach Typ enthalten P-Dünger unterschiedlich gut lösliche und somit verfügbare P-Formen, daher ist für deren Bewertung nicht der Gesamt-P-Gehalt, sondern der wirksame Anteil entscheidend (Finck, 1992). Um die Phosphatlöslichkeit von P-Düngern zu ermitteln und dadurch erste Hinweise über deren Wirksamkeit (schnell/langsam) bzw. Pflanzenverfügbarkeit zu erlangen, werden je nach Herkunft und Beschaffenheit des Produktes unterschiedliche Extraktionsmethoden angewendet (Tab. 2.1). Da, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, die P-Löslichkeit und –Verfügbarkeit von einer Vielzahl variierender (Boden-)faktoren abhängt, kann mittels der im Labor ermittelten P-Löslichkeiten nur eine erste vergleichende Einschätzung der Pflanzenverfügbarkeit im Feld erfolgen (Finck, 1992; Kratz & Schnug, 2009). Da durch die unterschiedlichen Extrakte unterschiedliche P-Fractionen oder –Formen extrahiert werden, ist mit Ausnahme der Wasser- und Mineralsäureextraktion keine der Methoden für alle Düngertypen universell einsetzbar (Kratz & Schnug, 2009). Durch eine Wasserextraktion wird Monocalciumphosphat (MCP) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$, die dominierende P-Form von Superphosphaten, extrahiert. Monocalciumphosphat zeichnet sich durch eine schnelle Wirkung und somit schnelle Pflanzenverfügbarkeit aus (Charleston, 1984; Chien et al., 1990; Finck, 1992; Kratz & Schnug, 2009). Kommt es im Boden zur Umsetzung der wasserlöslichen Phosphate über Dicalciumphosphat (DCP) CaHPO_4 zu unterschiedlichen bodeneigenen Phosphaten (vor allem zu Apatiten über die Vorstufen der Defektapatite), so sind die ehemals wasserlöslichen Phosphatformen des SSP zwar nicht mehr wasserlöslich, haben aber, im Gegensatz zu nicht aufgeschlossenen Rohphosphaten, einen positiven Einfluss auf das Pflanzenwachstum (Finck, 1992; Kratz & Schnug, 2009). Um diese nicht wasserlöslichen, aber dennoch pflanzenverfügbaren P-Verbindungen des SSP von jenen nicht aufgeschlossenen Rohphosphates zu unterscheiden, wurden verschiedene Extraktionsmethoden mit Ammoniumcitrat entwickelt (Fresenius et al., 1871; Joulie, 1873; Petermann, 1880; Kratz & Schnug, 2009).

Tab. 2.1: Chemische Extraktionsmethoden zur Ermittlung der P-Löslichkeit von P-haltigen Düngemitteln und ihr Anwendungsbereich nach VDLUFA (DüMV, 2008; Kratz & Schnug, 2009)

Extrakt	Anwendungsbereich	Extrahierte P-Fraktion/-Bindungsform
Wasser	Düngemittel jeder Art	Monocalciumphosphat (MCP) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4\text{H}_2\text{O})$
alkalisches Ammoncitrat (65°C) (Petermann)	Dicalciumphosphat-Dihydrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Dicalciumphosphat (DCP) CaHPO_4 bzw. „nicht wasserlösliche, aber pflanzenverfügbare P-Fraktion“, d.h. auch pflanzenverfügbare Fe-Al-Phosphate
alkalisches Ammoncitrat (20 °C) (Petermann)	Glühphosphat (VDLUFA: auch min. Mehrnährstoffdünger, Al-Ca-Phosphat, spezielle Mehrnährstoffdüngersuspensionen)	
alkalisches Ammoncitrat (20 °C) (Joulie)	Al-Ca-Phosphat	
neutrales Ammoncitrat	Superphosphat und Triple-Superphosphat	MCP, DCP, ca. 80% der Al-/Fe-Phosphate, basisches Ca-Phosphat (Hydroxylapatit/Tricalciumphosphat) bzw. ungelöster oder bei der Ammonisierung rückgebildeter RP-Rückstand, Apatit in Abhängigkeit von der Carbonatsubstitution im Apatitkristall bzw. dem Anteil an freiem Carbonat im RP
Wasser und neutrales Ammoncitrat (Fresenius-Neubauer)	Superphosphat, min. Mehrnährstoffdünger	
2%ige Zitronensäure	Thomasphosphat bzw. damit hergestellte Mehrnährstoffdünger	MCP, DCP; ca. 20% der Al-/Fe-Phosphate, ca. 20% der gelösten RP-Rückstände in teilaufgeschlossenem RP; kieselsäurehaltige P-Verbindungen, z.B. Kalk-Siliko-Phosphat (Silococarnotit, $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Mischkristall}$)
2%ige Zitronensäure und alkalisches Ammoncitrat (Petermann)	Mischungen aus phosphathaltigen Stahlwerksschlacken und DCP und/oder MCP	
2%ige Ameisensäure	teilaufgeschlossene und weicherde Rohphosphate (RP) sowie deren Gemische	Apatit in Abhängigkeit von der Carbonatsubstitution im Apatitkristall bzw. dem Anteil an freiem Carbonat im RP
mineralsäurelösliches P		
H_2SO_4	Dünger mit keinen oder nur sehr geringen Anteilen von organischem Material	Gesamtphosphat
HNO_3 und H_2SO_4 (VDLUFA: mit Cu-Sulfat)	Einheitsmethode nach EU-VO VDLUFA, Dünger mit größeren Anteilen von organischem Material	
H_2SO_4 und Cu-Sulfat	Dünger mit größeren Anteilen von organischem Material, aber ohne Nitrate	
trockene Veraschung mit Calciumcarbonat, Lösen mit HNO_3	Dünger mit höherem Gehalt an organischem Material	

Sowohl national, als auch international werden P-haltige Mineraldünger häufig anhand unterschiedlicher Varianten der sequentiellen Extraktion in Wasser und neutralem Ammoncitrat nach Fresenius-Neubauer bewertet. Je nach Methode, untersuchtem Düngertyp und Bodenreaktion werden in der Literatur deutlich unterschiedliche Aussagen bezüglich eines Zusammenhanges zwischen der P-Löslichkeit in Ammoncitrat und der agronomischen Effizienz getätigt. So ist für schwach saure bis schwach alkalische Böden alkalisches Ammoncitrat für eine Abschätzung der agronomischen Effizienz besser geeignet als neutrales Ammoncitrat, da letzteres neben pflanzenverfügbaren P-Verbindungen auch schlechter verfügbare Fraktionen, insbesondere basische Calciumphosphate (Hydroxylapatit) extrahiert (Kratz & Schnug, 2009). Für Thomasphosphate erfolgt eine Bewertung allein durch den in Zitronensäure löslichen P-Anteil. Da Thomasphosphate nicht in Wasser löslich sind, muss der enthaltene Phosphor u.a. durch Mobilisierungskräfte der Wurzeln in wasserlösliche Formen umgewandelt werden. Aufgrund der erforderlichen Umwandlung des enthaltenen P in wasserlösliche P-Formen wirkt Thomasphosphat langsamer als Superphosphat, wodurch dieser Düngertyp den Vorteil hat, dass die Immobilisierung des Phosphors entsprechend langsamer voranschreitet. Mittels einer Vielzahl von Gefäß- und Feldversuchen konnte bewiesen werden, dass zitronensäurelösliche und wasserlösliche P-Formen eine gleichwertige P-Wirksamkeit besitzen (Scheffer, 1956; Finck, 1992). Für die Ermittlung der P-Löslichkeit und Wirksamkeit von Rohphosphaten wurden durch die Extraktion in 2%iger Ameisensäure zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. So lassen sich in Hinblick auf die Ameisensäurelöslichkeit zwei Gruppen von Rohphosphatdüngern unterscheiden: Rohphosphate mit hohem wirksamem Anteil (mindestens 55% [meist 60-70%] ameisensäurelöslich) und Rohphosphate mit niedrigem wirksamem Anteil (40-55% ameisensäurelöslich) (Finck, 1992; Kratz & Schnug, 2008). Welche Methode die beste Einschätzung der P-Wirksamkeit von thermochemisch behandelten Klärschlammaschen erlaubt ist eine der Fragen, die es in dieser Arbeit zu beantworten gilt.

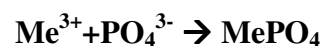
2.3 Phosphoreliminierung aus dem Abwasser

Im Rohabwasser einer Kläranlage liegt Phosphor zu etwa 2/3 in anorganischer gelöster Form (hauptsächlich Orthophosphate) und zu etwa 1/3 in organischer Form vor. 50% des organischen P liegt in gelöster Form vor. Zu den organischen Phosphaten gehören auch die sog. Phosphonate, schwer abbaubare, in der Textilindustrie und im Bereich der Wärme-/Krafterzeugung eingesetzte, organische P-Verbindungen. Da Phosphor nur in fester Form aus dem Abwasserstrom zurückgewonnen werden kann, ist eine Überführung des gelösten Phosphors mittels chemisch-physikalischer oder biologischer Verfahren in den festen Aggregatzustand erforderlich (Jardin, 2002; ATV-DVWK, 2002).

Die chemisch-physikalische Phosphorelimination besteht aus fünf hintereinander ablaufenden Prozessen:

- a. **Dosierung:** Zugabe eines Fällmittels und vollständiges Einmischen in den Abwasserstrom
- b. **Fällungsreaktion:** Bildung unlöslicher Verbindungen von Fällmittelkationen (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+}) mit Phosphatanionen (PO_4^{3-}) und anderen Anionen
- c. **Koagulation:** Destabilisierung der im Abwasser enthaltenen Kolloide und Zusammenlagerung zu Mikroflocken
- d. **Flockenbildung:** Bildung von gut abtrennbaren Makroflocken aus Mikroflocken. Schwebstoffe und Kolloide, einschließlich des organisch gebundenen Phosphors, können in die Flocken eingeschlossen werden
- e. **Feststoffabscheidung:** Abtrennung der Makroflocken aus dem Abwasser durch Sedimentation, Flotation, Filtration oder eine Kombination der Verfahren

Die Zugabe einiger mehrwertiger Metallionen zum Abwasser führt mit den darin gelösten Phosphationen zur Bildung unlöslicher Verbindungen nach der Reaktionsgleichung:



Die Anionen des Fällmittels (Cl^- oder SO_4^{2-}) gelangen in das Wasser. Bei der Calciumphosphatfällung sind verschiedene Reaktionen bekannt, welche von ihnen eintritt, ist nicht vorhersagbar. Das wichtigste Fällungsprodukt mit Phosphatbindung ist der Hydroxylapatit:



(ATV-DVWK, 2002).

Die biologische Phosphorelimination erfolgt durch die Bildung von Polyphosphat, das in den Zellen bestimmter Mikroorganismen des belebten Schlammes gespeichert wird. Durch Schaffung einer Stresssituation kann die Phosphoraufnahme einiger Mikroorganismen erheblich gesteigert werden. Diese Art der Phosphorelimination wird als „vermehrte biologische Phosphorelimination“ bezeichnet. Durch dieses Verfahren lassen sich die Phosphate nicht vollständig aus dem Abwasser entfernen. Es ist nur möglich, Phosphat im Schlamm anzureichern und mit dem Überschussschlamm aus dem Abwasserstrom zu entfernen (Jardin, 2003; Pinnekamp et al., 2007b). Im Jahr 2004 erfolgte die P-Elimination aus dem Abwasser bundesweit in etwa 50% der Kläranlagen durch eine Kombination von chemischen und biologischen Verfahren, während in rund 45% der Anlagen die rein chemische Phosphorelimination verfolgt wurde. Nur in knapp 5% der erfassten Kläranlagen wurde die vermehrte biologische P-Elimination eingesetzt (Pinnekamp et al., 2007b).

2.4 Strategien der Klärschlamm Entsorgung und –verwertung

Eine landwirtschaftliche Verwertung der anfallenden Klärschlämme trägt aufgrund ihrer hohen Nährstoffgehalte zu einer funktionierenden Kreislaufwirtschaft bei. Der Einsatz von Klärschlämmen in der Landwirtschaft wird in Deutschland seit 1992 durch die Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 1992) geregelt. Neben den zulässigen Schad- und Nährstoffgehalten, die von den in der Landwirtschaft eingesetzten Schlämmen nicht überschritten werden dürfen, führt ein Ausbringungsverbot auf bestimmten Flächen (Gemüse- und Obstanbauflächen, Dauergrünland und forstwirtschaftlich genutzten Böden) sowie Höchstmengen von 5t je ha in 3 Jahren zu weiteren Einschränkungen der landwirtschaftlichen Nutzung von Klärschlamm. Werden die festgelegten Grenzwerte überschritten, erfolgt eine Verbrennung oder Deponierung der Klärschlämme. Gegenwärtig dominiert mit knapp 40% die thermische Behandlung der bundesweit angefallenen Klärschlämme (siehe Abb. 2.1), 30% des anfallenden Klärschlammes wird landwirtschaftlich verwertet. In den Jahren 1991 bis 2004 ist ein deutlicher Anstieg der thermischen Verwertung erkennbar, im Gegensatz dazu ist ein deutlicher Rückgang der Klärschlammdeponierung zu verzeichnen. Der Anteil des Klärschlammes, der stofflich, u.a. auch in der Landwirtschaft, verwertet wird, hat seit 1998 leicht abgenommen (siehe Abb. 2.2).

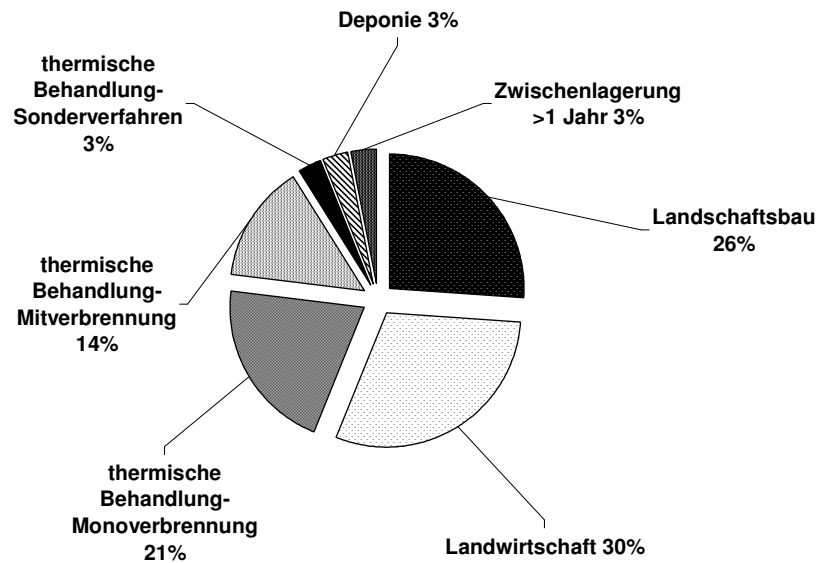


Abb. 2.1: Strategien der Klärschlammentsorgung in Deutschland 2003 (Durth et al., 2005)

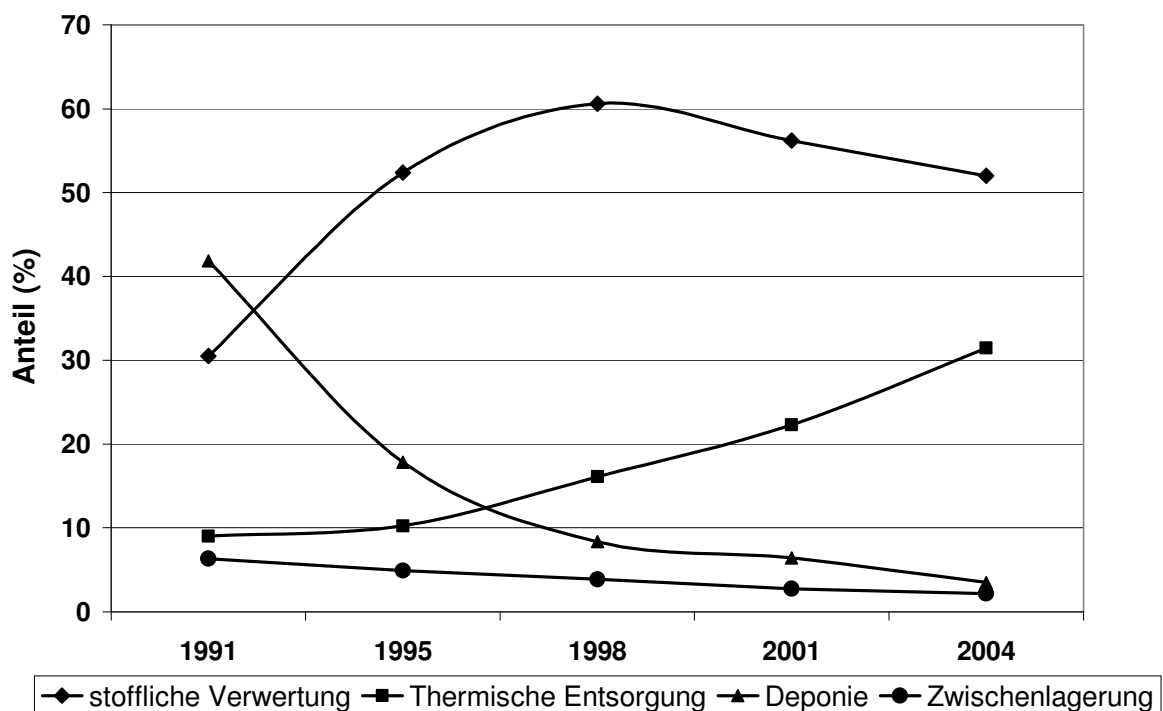


Abb. 2.2: Klärschlammverbleib aus der biologischen Abwasserbehandlung 1991-2004 (%) (Statistisches Bundesamt, 2006a)

In den einzelnen Bundesländern werden deutlich unterschiedliche Entsorgungs- und Verwertungsstrategien verfolgt. Eine stoffliche Verwertung (Landwirtschaft, Landschaftsbau, Kompostierung, sonstige stoffliche Verwertung) des angefallenen Klärschlammes erfolgt in den meisten Bundesländern zu mindestens 50%. Ausnahme bilden die Stadtstaaten Berlin und Hamburg, in denen 100% des anfallenden Klärschlammes verbrannt werden. Es ist

anzunehmen, dass aufgrund fehlender landwirtschaftlicher Flächen eine landwirtschaftliche Verwertung in diesen Bundesländern nicht möglich ist. Im Saarland und Nordrhein-Westfalen werden nur weniger als 30% des anfallenden Klärschlammes stofflich verwertet, der größte Anteil des anfallenden Klärschlammes wird auch hier thermisch verarbeitet. Einen besonders großen Anteil stofflicher Verwertung haben die Bundesländer Mecklenburg-Vorpommern (ca. 100%) Niedersachsen (ca. 88%), Rheinland-Pfalz (ca. 75%), Sachsen (ca. 90%), Sachsen-Anhalt (ca. 77%) und Thüringen (ca. 97%). Besonders im Land Niedersachsen wird dies schon seit jeher durch landwirtschaftlichen Einsatz erreicht, die derartig verwerteten Mengen liegen mit rund 70 % deutlich über dem Bundesdurchschnitt. Die Menge des thermisch entsorgten Klärschlammes liegt hier konstant bei rund 3% und zeigt, im Gegensatz zum Bundestrend, keinen Anstieg (Statistisches Bundesamt, 2006b; MU, 2008)

2.5 Aspekte der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung

2.5.1 Stoffliche Zusammensetzung von Klärschlämmen

Die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften des Klärschlammes haben entscheidenden Einfluss auf seine Düngewirkung. So bestimmen die physikalischen Eigenschaften, zu denen die Gehalte an Feststoffen und organischer Substanz gehören, auf welche Art der Klärschlamm auf den landwirtschaftlich genutzten Flächen ausgebracht werden kann. Während Nassschlamm (flüssiger Schlamm) mit Flüssigmisttankwagen ausgebracht wird, wird für entwässerte Schlämme meist ein Kompost- und Stallungsbreitreuer verwendet.

Zu den wichtigsten chemischen Merkmalen des Klärschlammes zählen der pH-Wert sowie die Gehalte an löslichen Salzen, Pflanzennährstoffen, essentiellen und nicht-essentiellen Spurenelementen sowie organischen Verbindungen. Typischerweise liegt der pH-Wert der meisten Klärschlämme -wenn keine Kalkstabilisierung erfolgt ist- zwischen 7 und 8. Zu den biologischen Bestandteilen des Klärschlammes zählen Mikroorganismen, die sich positiv auf die für den Abbau der organischen Substanz im Boden verantwortlichen Bodenlebewesen auswirken, und Pathogene (Epstein, 2003).

2.5.1.1 Nährstoffe

Der typische P-Gehalt eines Klärschlammes in der TM kann mit etwa 2,3% angegeben werden (Kratz & Schnug, 2006). Davon liegen 60-90% in anorganischer Form (Fe-Phosphat [Vivianit], Al-Phosphat [Wavellit], Octocalciumphosphat und Dicalciumphosphat(-dihydrat)) vor. Als organische P-Formen sind im Klärschlamm Monoester (Inositolphosphat), Diester

und Phospholipide zu finden (Frossard et al., 1994, 1996, 1997; Hedley & Mc Laughlin, 2005; Mullins et al., 2005). Die Art der P-Bindung hängt stark von dem gewählten Verfahren zur P-Elimination ab. So erfolgt bei der physikalisch-chemischen Elimination mit Eisen- oder Aluminiumsalzen keine chemische Fällungsreaktion, sondern eine unstöchiometrische Sorption von P an Eisen- und Aluminiumoxide und -hydroxide. Es entstehen amorphe Verbindungen, die mit den Verbindungen, die im Boden infolge von Düngung mit löslichen P-Düngern entstehen, identisch sind (Werner, 2002). Die P-Elimination durch die Zugabe von Kalk zusammen mit einer Hygienisierung und Konditionierung des Klärschlammes, oder aber auch eine nachträgliche Kalkzugabe zu mit Eisen- und Aluminiumphosphaten gefällten Schlämmen, führt zu der Bildung von Calciumphosphaten. Die Löslichkeit dieser Phosphate, die zusammen mit Defektopatiten wesentliche Komponenten des labilen P-Pools darstellen, liegt zwischen den Werten von Dicalciumphosphat und Octocalciumphosphat (Baran, 1985; Werner, 2002).

N liegt im Klärschlamm für gewöhnlich mit ungefähr 4% am höchsten konzentriert vor, die Elemente K, Mg und S sind in deutlich niedrigeren Konzentrationen (<1%) zu finden (Tab.2.2). Die Art der Stabilisierung (kalkstabilisiert oder ohne Kalkzusatz) beeinflusst den Ca-Gehalt von Klärschlämmen deutlich und lässt ihn daher stark variieren (0,4 - 34 mg/kg) (Kratz & Schnug, 2006).

Tab. 2.2: Typische mittlere Nährstoffgehalte in Klärschlamm (Kratz & Schnug, 2006)

TM (%)	Nährstoffgehalte in % TM					
	N	P	K	Ca	Mg	S
5-35	4	2,3	0,4	8 (0,4-34)	0,5	0,7

2.5.1.2 Anorganische Schadstoffe

Neben den für die Pflanzenernährung erwünschten Makro- und Mikronährstoffen sind auch Schwermetalle im Klärschlamm enthalten. Grundsätzlich gelten für in der Landwirtschaft genutzte Düngemittel die in der Düngemittelverordnung (DüMV) in Tab. 1.4 festgelegten Kennzeichnungs- und Grenzwerte (siehe auch Tabelle 3). Gemäß § 3 ist eine Voraussetzung zur Zulassung von Düngemitteln, und somit auch für Klärschlämme, dass diese Grenzwerte eingehalten werden. Allerdings gilt für Klärschlämme nach § 9 bis zum Jahr 2016 eine Übergangsregelung die besagt:

„Klärschlämme nach Anlage 2 Tabelle 7 Zeile 7.4.3, welche die Grenzwerte nach Anlage 2 Tabelle 1.4 überschreiten, jedoch die Anforderungen der Klärschlammverordnung [AbfKlärV] an die stoffliche Zusammensetzung und Behandlung für eine Verwertung in der Landwirtschaft erfüllen [...], dürfen noch bis zum 31. Dezember 2016 gewerbsmäßig in den Verkehr gebracht werden.“ (Bannick et al., 2002).

Die derzeit in der AbfKlärV festgelegten Grenzwerte überschreiten jene der DüMV teilweise um ein Vielfaches. Allerdings ist im Rahmen der Novellierung der AbfKlärV zu erwarten, dass die aktuell gültigen Grenzwerte eine deutliche Absenkung erfahren (Tab. 2.3). Im Gegensatz zur aktuellen Version der DüMV, in der die Elemente Kupfer und Zink nur noch als Spurennährstoffe behandelt und nicht durch Grenzwerte reguliert werden, sind für diese Elemente in der aktuellen Version der AbfKlärV noch Grenzwerte festgelegt. Auch in den Vorschlägen des BMU und der VDLUFA werden für Cu und Zn Grenzwerte genannt.

Tab. 2.3: Grenzwertvorschläge für Schwermetallgehalte im Klärschlamm (Severin, 2007)

	Pb	Cd	Cr	Ni	Hg	Cu	Zn	As	Tl
	mg/kg TM								
Aktuelle Grenzwerte (AbfKlärV, 1992)	900	10	900	200	8	800	2500	-	-
Vorschlag BMU (2006)	100	2,0	80	60	1,4	600	1500	-	-
Grenzwerte VDLUFA-Konzept (2002) ¹	253	2,5	177	90	1,8	177 (550) ²	758 (1400) ²	-	-
Grenzwerte DüMV (2008)	150	1,5	-	80	1,0	-	-	40	1,0
Kennzeichnungswerte DüMV (2008)	100	1,0 (50) ³	300	300	0,5	-	-	20	0,5

¹ Grundlage: auf 67% abgesenkte Grenzfrachten lt. BioAbfV und Summe NEQ (=Nährstoff-/Wertstoff-Äquivalente) je t TM der Düngemittel

² „Anpassung an Praxisverhältnisse“, nach guter fachlicher Praxis des Düngens tolerierbar.

³ Für Düngemittel ab 5% P₂O₅ gelten 50 mg/kg P₂O₅

Die durch die Klärschlammverordnung regulierten Schwermetallgehalte in Klärschlämmen zeigten in den vergangenen Jahren mit Ausnahme von Kupfer und Nickel abnehmende Tendenzen; generell werden die festgelegten Grenzwerte der AbfKlärV weit unterschritten. Auch die in der DüMV festgelegten Grenzwerte werden grundsätzlich eingehalten (Abb. 2.3a und b). Im Vergleich zu anderen organischen und mineralischen Düngemitteln sind die

Schwermetallgehalte von zur landwirtschaftlichen Verwertung vorgesehenen Klärschlämmen aber deutlich höher, und in Einzelfällen kann es bei Extremwerten zu Überschreitungen der festgelegten Grenzwerte kommen (Kratz & Schnug, 2006; Kördel et al., 2007).

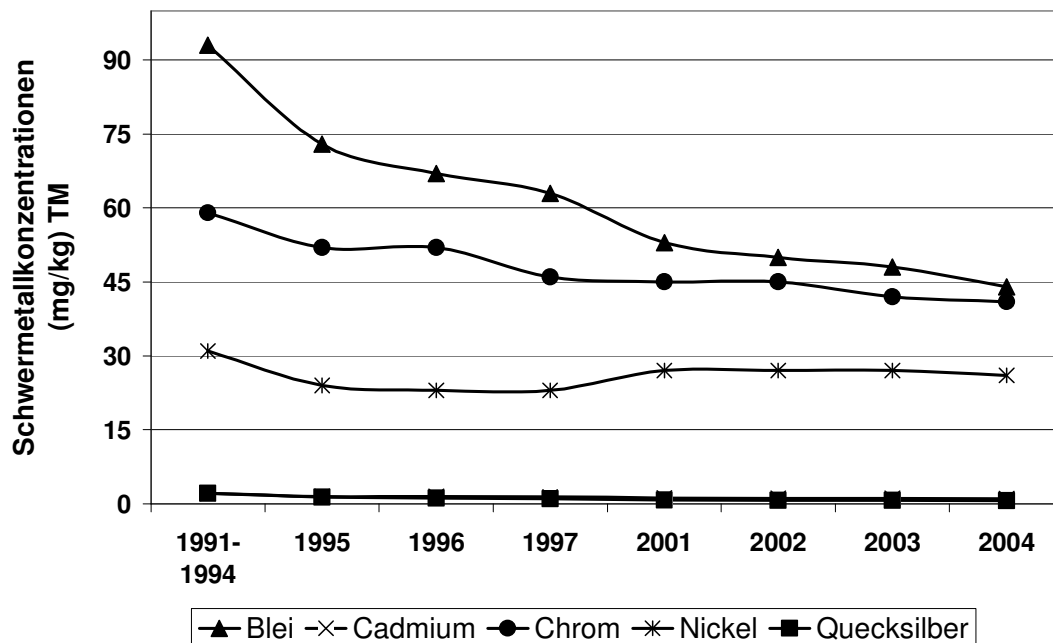


Abb. 2.3a: Mittlere Konzentrationen von Cd, Cr, Hg, Ni und Pb landwirtschaftlich verwerteter Klärschlämme (mg/kg TM) (BMU, 2005a)

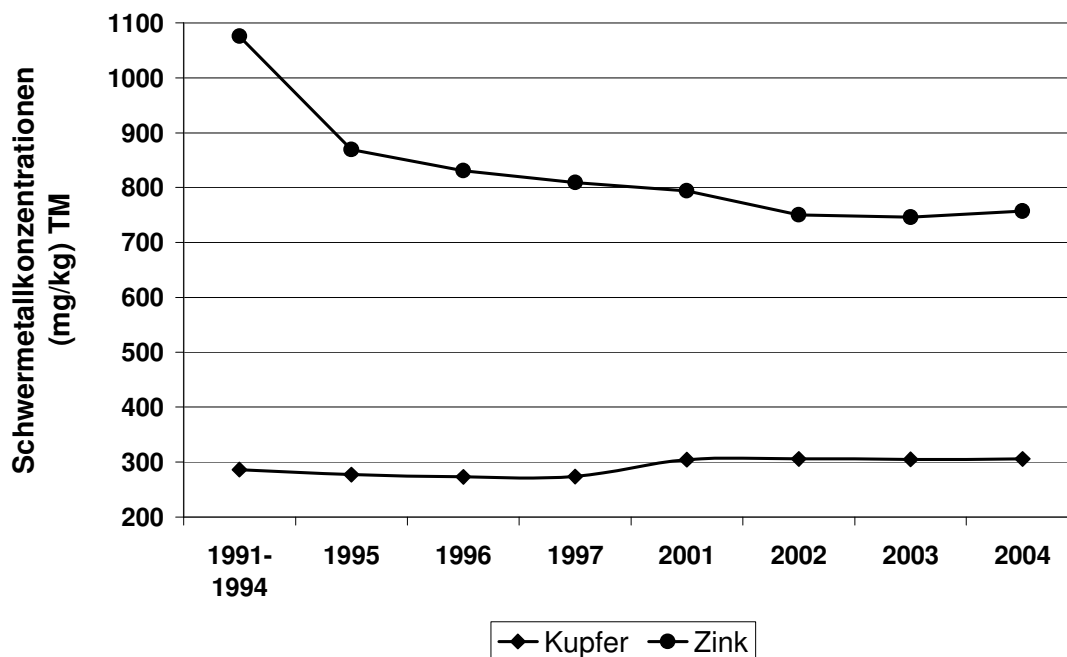


Abb. 2.3b: Mittlere Konzentrationen Cu und Zn landwirtschaftlich verwerteter Klärschlämme (mg/kg TM) (BMU, 2005a)

Eine Begrenzung der Schwermetalle in landwirtschaftlich eingesetzten Düngern ist erforderlich, da sie ab einer von dem jeweiligen Element abhängigen Konzentration toxisch wirken und kein Abbau zu nichttoxischen Formen erfolgt. Durch Klärschlammdüngung kann eine Anreicherung der enthaltenen Schwermetalle in Böden und Sedimenten erfolgen. Liegen die Schwermetalle in pflanzenverfügbarer Form vor, können sie in die Nahrungskette gelangen und bei erhöhten Konzentrationen z.B. Wachstumshemmungen und Stoffwechselstörungen verursachen. Eine Reduzierung der Schwermetallverfügbarkeit kann durch die Umwandlung in unlösliche Formen erfolgen. Die Faktoren, die Mobilität und somit Bioverfügbarkeit von Metallen beeinflussen, sind unter anderem die Konzentration des betreffenden Metalls, die Textur und der pH-Wert des Bodens, das Redoxpotential und der Gehalt an organischer Substanz, die als Komplexbildner (Chelatbildung) fungieren kann (Baird & Cann, 2005; Fent, 1998).

2.5.1.3 Organische Schadstoffe

Im Vergleich zu anorganischen Schadstoffen ist eine Risikoeinschätzung für im Klärschlamm enthaltene organische Schadstoffe (ebenso wie für Pathogene, s.u.) wesentlich schwieriger. Sie umfassen eine Vielzahl von Stoffgruppen und Einzelkomponenten, die ein unterschiedliches Verhalten in der Umwelt durch unterschiedliche Eigenschaften (Persistenz/Abbaubarkeit, Lipophilie, Mobilität) zeigen. Dazu sind ihre Umweltauswirkungen oft sehr schwer vorhersagbar (Fleckenstein et. al, 1998; Stadelmann, 2002). Häufig wird der Gehalt organischer Schadstoffe in Klärschlämmen nicht als Grund gesehen, die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlämmen einzustellen, da diese in solch niedrigen Gehalten vorlägen, dass die Lebensmittelqualität sowie Boden und Grundwasser nicht gefährdet seien (Skark, 2007). Auch wird vor einer überzogenen Vorsicht gemahnt, durch die möglicherweise die Kreislaufführung von Wertstoffen unterbleibt und so Nachteile für die Umwelt entstehen (DWA, 2006). Es gilt aber zu beachten, dass durch den Eintrag einer Reihe von organischen Schadstoffen infolge von Klärschlammdüngung Risiken für Bodenorganismen und/oder das Grundwasser entstehen und dass die Umweltwirkungen zum Teil noch nicht abzuschätzen sind.

Die Aufteilung der organischen Schadstoffe kann in ubiquitär vorkommende Stoffe und abwasserspezifische Stoffe erfolgen. Die ubiquitär vorkommenden Stoffe sind persistent und gelangen in nur geringen Mengen ins Abwasser. Aufgrund ihrer Stabilität gegenüber biologischen Abbauprozessen erfolgt aber dennoch eine Anreicherung dieser Stoffe im Klärschlamm. Zu dieser Gruppe zählen u.a. Dioxine/Furane (PCDD/F), polychlorierte

Biphenyle (PCB), Chlorphenole, chlorierte Pestizide und Phthalate. Die abwasserspezifischen Stoffe sind dagegen trotz guter Abbaubarkeit aufgrund ihrer hohen Konzentration im Abwasser in Klärschlämmen zu finden. Hierzu gehören vor allem Inhaltsstoffe von Wasch-, Reinigungs- und Spülmitteln, z.B. Tenside (Kollotzek et al., 1998).

Als besonders kritisch können diejenigen organischen Schadstoffe gesehen werden, die entweder eine hohe biologische Aktivität und/oder eine chronische Toxizität (z.B. polychlorierte Dibenzo-1,4-dioxine [PCDD] und -furane [PCDF], Cyanwasserstoff [HCN], Pestizide), oder eine hohe Persistenz, gekoppelt mit einer guten Bioverfügbarkeit (z.B. Tetrachlorethan) bzw. mit Lipophilie (Organochlorpestizide wie DDT und Lindan, polychlorierte Biphenyle), besitzen. Liegen diese Eigenschaften kombiniert vor, handelt es sich um ökotoxikologisch kritische Chemikalien (z.B. PCDD, PCB, DDT) (Fent, 1998). Die Anzahl der in Klärschlämmen enthaltenen organischen Einzelverbindungen ist sehr groß und es ist unmöglich, mit den derzeit zur Verfügung stehenden Mitteln alle Verbindungen zu erfassen und zu überwachen. Des Weiteren sind die Wirkungen vieler organischer Verbindungen auf Umwelt und Lebewesen, gerade von sehr niedrigen Konzentrationen, noch unvollständig erforscht, und die Wirkungseinschätzungen sind schwierig (DWA, 2006). In Klärschlämmen konnten bislang über 300 organische Stoffe nachgewiesen werden, von denen einige aufgrund ihrer umweltrelevanten Eigenschaften ein teilweise hohes Gefährdungspotential aufweisen (Bayle et al., 2002; Kollotzek et al., 1998; MUNLV, 2005). Zu chemischen Eigenschaften und Gefährdungspotential lassen sich folgende generelle Aussagen treffen: Oft sind die in Klärschlämmen enthaltenen Schadstoffe persistent (Triclosan [Chlorphenol], Galaxolid und Tonalid [Moschusverbindungen], TBT [Organozinnverbindung], PeBDE und DBDE [polybromierte Diphenylether], Benzo(a)pyren und Chrysen [polyzyklisch aromatische Kohlenwasserstoffe], PCB und, PCDD/D), DEHP [Phthalate]). Sie tendieren stark zur Bioakkumulation und wirken sich besonders auf das terrestrische und aquatische Ökosystem aus. Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit von MBT und DBT [Organozinnverbindungen] sowie LAS und NP [Tenside] sind aquatische Ökosysteme auch durch einen Eintrag dieser Stoffe betroffen. Einige der organischen Schadstoffe sind zudem endokrin wirksam (TBT, DEHP). Für andere Stoffe besteht ein diesbezüglicher Verdacht (Galaxolid und Tonalid, PeBDE und DBDE). Für Triclosan wird bereits vorhergesagt, dass eine langfristige Klärschlammdüngung zur Beeinträchtigung der Bodenfauna führen kann. LAS und NP im Boden wirken mobilisierend auf Schwermetalle (MUNLV, 2005). Sowohl das bereits erlangte Wissen um das Gefährdungspotential bestimmter organischer Schadstoffe, als auch die noch offenen Fragen bezüglich einiger

Eigenschaften, z.B. der endokrinen Wirkung, des Abbaus sowie des Umweltverhaltens der Abbauprodukte deuten darauf hin, dass durch landwirtschaftliche Klärschlammverwertung ein regelmäßiger Eintrag umweltschädigender Stoffe erfolgt, deren Auswirkungen auf die Umwelt bei weitem noch nicht ausreichend erforscht bzw. abschätzbar sind. Zwar sind wie für Schwermetalle in der AbfKlärV auch Grenzwerte für organische Schadstoffe festgelegt, allerdings sind von der Vielzahl der in Klärschlämmen vorkommenden Verbindungen nur 3 Stoffgruppen, nämlich AOX, PCB und PCDD/F erfasst. In der Regel werden diese Grenzwerte von deutschen Klärschlämmen unterschritten (Kördel et al., 2007; BMU, 2005). Aus Vorsorgegründen ist auch eine Kontrolle weiterer Klärschlamminhaltsstoffe dringend erforderlich, daher werden derzeit Grenzwerte für weitere organische Schadstoffgruppen diskutiert. Basierend auf der Datenauswertung des MUNLV und der daraus ermittelten Umweltrelevanz verschiedener organischen Verbindungen wurden Grenzwertbereiche für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung vorgeschlagen. Ziel der Festlegung der Grenzwertbereiche ist es insbesondere, Anreicherungen im Boden zu verhindern und somit die Gefährdung der potentiell betroffenen Schutzgüter zu reduzieren. Eine Überschreitung der vorgeschlagenen Grenzwertbereiche für Triclosan, Dibutylzinn, Tributylzinn, Benzo(a)pyren, PCDD/F und PCB6 in kommunalen Klärschlämmen wäre nach der Datenlage des MUNLV regelmäßig eingetreten (MUNLV, 2005).

Eine organische Schadstoffgruppe, die derzeit im Zusammenhang mit der Klärschlammdüngung im Blickpunkt der Öffentlichkeit steht sind die perfluorierten Tenside (PFT). Dies sind industriell hergestellte organische Verbindungen, die z.B. in der Textilindustrie und der Papierproduktion verwendet werden. PFT sind bereits in geringen Konzentrationen (weniges Milliardstel Gramm) für den Menschen giftig und lagern sich im Blut und Organewebe an. In der Natur erfahren PFT praktisch keinen Abbau und sind somit langlebige organische Schadstoffe, die im Verdacht stehen fortpflanzungsgefährdend und krebserregend zu sein (WDR, 2008). Messungen der Uni Bonn wiesen im Jahr 2006 nach, dass in der Ruhr PFT zu finden sind. Offenbar war das Gift zu einem Großteil von einer klärschlammgedüngten Ackerfläche in den Fluss eingeschwemmt worden. Nach einer Sanierung der Fläche ging die PFT-Menge, die täglich aus dieser Fläche in die Ruhr geschwemmt wurde, von knapp 22g auf 7g zurück. Dennoch ist zu vermuten, dass noch weitere verseuchte Äcker entlang der Ruhr für eine erhöhte PFT-Konzentration in dem Fluss sorgen (Schraven, 2008). Was im Jahre 2006 im Falle der Ruhr aufgedeckt wurde ist kann natürlich auch für weitere Flüsse im Bundesgebiet oder auch europaweit der Fall sein: die landwirtschaftliche Verwendung PFT-verseuchter Klärschlämme führt zu einem Anstieg der

Konzentration dieses organischen Schadstoffes in anliegenden Fließgewässern was, langfristig zu einer Anreicherung dieser schädlichen organischen Verbindung in der Nahrungskette führen kann.

2.5.1.4 Pathogene

In Klärschlämmen finden sich eine Vielzahl von Krankheitserregern (Viren, Bakterien, Parasiten), die sowohl für Mensch und Tier, als auch für Pflanzen gesundheitliche Risiken darstellen (Böhm, 2007; Steinmüller et al., 2007). Dabei führt nicht allein die Zahl der verschiedenen im Klärschlamm enthaltenen Krankheitserreger zu einer Gefährdung, sondern ihr Vorkommen überhaupt, da die Möglichkeit der Vermehrung im Substrat selbst oder in Wirtstieren (z.B. Nager, Vögel) besteht. Besondere Relevanz für Mensch und Tier besitzen Salmonellen sowie Enteroviren, Spulwurmeier und Cryptosporidien. Auch den Eintrag von vielfach antibiotikaresistenten Bakterien (menschlicher und tierischer Herkunft) über den Klärschlamm und das Abwasser in die Umwelt gilt es zu bedenken, da eine Übertragbarkeit auf den Menschen nicht auszuschließen ist. Multiresistente Salmonellen können direkt oder indirekt auf Mensch und Tier übertragen werden, ein Eintrag durch landwirtschaftliche Klärschlammverwertung ist besonders kritisch zu sehen (Böhm, 2007). Es konnten z.B. bereits vom Menschen stammende Viren bei landwirtschaftlichen Nutztieren wie Rind, Schwein, Pferd und Ziege gefunden werden. Mit aller Vorsicht kann darauf geschlossen werden, dass Klärschlammdüngung dabei eine Rolle spielen könnte (Strauch, 1983). Daher ist auch die Klärschlammdüngung „auf Ackerflächen, die zum Anbau von Feldfutter und zum Anbau von Zuckerrüben, soweit das Zuckerrübenblatt verfüttert wird, genutzt werden (...) nur vor der Aussaat mit anschließender tiefwendender Einarbeitung zulässig. Beim Anbau von Silo- und Grünmais ist der Klärschlamm vor der Saat in den Boden einzuarbeiten“ (AbfKlärV, 1992; § 4 Abs. 3). Ob durch diese Vorschriften das Risiko der im Klärschlamm enthaltenen Pathogene abgewendet ist, oder ob dennoch eine Gefahr für Menschen und Tiere besteht, ist fraglich.

Besonders relevante Schaderreger für Pflanzen sind vor allem die sog. Quarantäneschadorganismen (QSO), dies sind Organismen mit einer potentiellen Schadwirkung auf Pflanzen in einem Gebiet, in dem sie entweder noch nicht auftreten oder aber noch nicht weit verbreitet sind. Dabei besteht nicht nur eine direkte Bedrohung der Pflanzen durch die QSO, sondern für die biologische Vielfalt insgesamt. In Deutschland sind dies z.B. der Erreger der bakteriellen Ringfäule und der Erreger des Kartoffelkrebses. Die exakte Risikoeinschätzung der Verbreitungsgefahr von Schadorganismen mit Klärschlämmen

ist nicht möglich, da bisher nur wenige wissenschaftliche Daten zu ihrem Verhalten und Überleben in Kläranlagen und Klärschlämmen vorliegen. Um eine mögliche Verbreitung von relevanten Schadorganismen auszuschließen, ist es erforderlich, Klärschlämme vor einer Ausbringung auf landwirtschaftlichen Flächen in einer Form zu behandeln, die eine sichere Abtötung dieser Schadorganismen gewährleistet, da widerstandsfähige Schadorganismen wie z.B. der Erreger des Kartoffelkrebses noch Jahrzehnte ohne Wirtspflanzen auf Ackerflächen überdauern und noch Jahrzehnte später Infektionen verursachen können (Steinmüller et al., 2006). Durch Hygienisierung kann die Abtötung der in Klärschlämmen enthaltenen Pathogene erreicht werden. Eine Hygienisierung kann entweder chemisch (z.B. mit Löschkalk) oder thermisch (Trocknung, Pasteurisierung, anaerobe thermophile Behandlung) bei Temperaturen von 55- ≥ 100 °C erfolgen (Schultheiß et al., 2007).

2.5.2 Düngewirkung von Klärschlämmen

Aufgrund ihrer Heterogenität ist die Düngewirkung organischer Dünger komplexer und damit schwieriger zu prognostizieren als die von Mineraldüngern (Gutser & Ebertseder, 2006). Ein wichtiges Kriterium zur Bewertung landwirtschaftlich verwerteter Klärschlämme ist die Nährstoffwirkung, die Freisetzung von pflanzenverfügbaren Nährstoffen in die Bodenlösung. Die Freisetzung der in Klärschlämmen enthaltenen Nährstoffe ist besonders stark von der Abbaubarkeit der organischen Substanz beeinflusst. Darüber hinaus haben Wechselbeziehungen zwischen den anorganischen und organischen Bestandteilen erheblichen Einfluss auf die biologische Verfügbarkeit der Nährstoffe und somit auf die Düngewirkung (Gutser & Ebertseder, 2006). Was die Wirkung von P angeht, wird diese durch Faktoren wie die Wahl der P-Elimination (biologisch oder chemisch), Art und Menge des Fällmittels (Fe-/Al-Salze), Ort der Fällmittelzugabe (Vor-, Simultan-, Nachfällung), Art der Schlammstabilisierung (aerob/anaerob; thermophil/mesophil), Art der Hygienisierung (thermisch, Löschkalk) und Art der Schlammkonditionierung (organische Polyelektrolyte/Al-Salze/Kalk; Entwässerung/Trocknung) stark beeinflusst (Werner, 2002). In der Literatur sind für die Düngewirkung von Klärschlamm Mineraldüngeräquivalente in großer Spannweite (4-100 %) zu finden (Werner, 2002). Einige Faktoren, die Einfluss auf die P-Wirkung des Klärschlammes und somit auf die teilweise deutlich unterschiedlichen Resultate im Vergleich zu mineralischen P-Düngern haben, sollen im Folgenden betrachtet werden.

Mittels eines Keimpflanzenversuches konnte festgestellt werden, dass Klärschlamm zu Beginn des Pflanzenwachstums im Gegensatz zu einem Dicalciumphosphat eine verzögerte Düngewirkung besitzt. Mineralisch gedüngte Varianten zeigten deutlich bessere Ergebnisse

hinsichtlich Trockenmasse und P-Ausnutzung. Über das Keimpflanzenstadium hinweg können klärschlammgedüngte Varianten jedoch Erträge erzielen, die auf dem Niveau der mit Mineraldüngern versorgten Varianten liegen (Werner, 1975). Auch unter Feldbedingungen besitzt der Klärschlamm annähernd das Düngepotential einer mineralischen P-Quelle. Allerdings ist die Düngewirkung des Klärschlammes deutlich von der Bodenreaktion abhängig: in einem 9-jährigen Fruchtfolgeversuch konnten auf einem sauren Lössboden durch Klärschlamm Düngung Erträge auf dem Niveau von mit NPK versorgten Varianten erlangt werden; auf einem alkalischen Kalkschotterboden dagegen nur etwa 60% (Werner, 1975; Diez & Weigelt, 1979). Neben dem pH-Wert des Bodens hat die Fällungsart des Klärschlammes großen Einfluss auf die P-Verfügbarkeit der Klärschlämme. Ein weites Fe:P-Verhältnis eisengefällter Klärschlämme hat nach der Ausbringung einen negativen Einfluss auf die P-Dynamik im Boden (zunehmende P-Sorption, Senkung der Orthophosphatkonzentration in der Bodenlösung) und verringert so die P-Verfügbarkeit. In Dauerfeldversuchen wurden nach landwirtschaftlicher Anwendung eisengefällter Klärschlämme trotz steigender CAL-Gehalte, die die pflanzenverfügbaren Phosphoranteile charakterisieren, im Boden mit steigender Zufuhr ein Rückgang der P-Konzentration in der Bodenlösung und eine im Vergleich zur mineralischen und Stallmistdüngung niedrigere P-Aufnahme der Pflanzen beobachtet (Werner, 1975; Fritsch & Werner, 1989; Corey, 1992 zitiert nach: Maguire et al., 2001; Römer & Samie, 2001; Römer & Samie 2002; Samie, 2003). Allerdings bilden sich bei der Fällung mit Eisen- und Aluminiumsalzen Verbindungen, die weitgehend identisch mit den Verbindungen sind, die bei Zugabe von löslichen Phosphatdüngern im Boden ohnehin entstehen und es kann erwartet werden, dass auf Böden, die gut mit P versorgt sind, zwar eine erhöhte P-Sorption erfolgt, die P-Konzentration in der Bodenlösung aber für einen optimalen Ertrag ausreichend ist (Fritsch & Werner, 1988; Werner, 2001). In vergleichenden Gefäßversuchen zeigte der Phosphor biologisch gefällter Klärschlämme mit geringen Eisen- und Aluminiumgehalten eine Pflanzenverfügbarkeit, die mindestens 75% oder mehr der Verfügbarkeit des P aus einem Triple-Superphosphat (TSP) erlangte. Klärschlämme mit sehr hohen Eisen- und Aluminiumgehalten (> 50% g/kg), die dazu sehr trocken waren, zeigten dagegen eine P-Verfügbarkeit von weniger als 25% des TSP (O'Connor et al., 2004). Dementsprechend wird in der Literatur häufig die Auffassung vertreten, dass es aufgrund von Eisenfällung zu einer reduzierten Bio-Verfügbarkeit des in Klärschlämmen enthaltenen P kommt. So vermutet Römer (2003), dass die 500000 t Eisensalze, die in Kläranlagen zur P-Eliminierung und Schlammkonditionierung verwendet werden, bei einer landwirtschaftlichen Nutzung die P-Dynamik der Böden in unerwünschter

Weise stark verändern. Dem stehen aber Ergebnisse von Onnen (2003) gegenüber, die in Gefäßversuchen nach der Düngung mit Eisen gefällten Klärschlämmen ähnlich hohe Erträge wie die Superphosphatvarianten zeigten.

Bei einem Vergleich von eisen- und aluminiumgefälltem Klärschlamm zeigt aluminiumgefällter Klärschlamm bereits bei Laboruntersuchungen eine deutlich bessere Löslichkeit in alkalischem Ammoniumcitrat und Citronensäure. Diese bessere Löslichkeit konnte im Gefäßversuch sowohl durch eine schnellere P-Sofortwirkung, als auch durch eine bessere Gesamtwirkung bestätigt werden (Werner, 1975). Mit Kalk gefällter Klärschlamm besitzt in der Regel eine bessere P-Verfügbarkeit als mit Eisen oder Aluminium gefällter Klärschlamm. So könnte auch durch eine Nachbehandlung mit Calciumoxid die Düngeneffizienz eisengefällter und aluminiumgefällter Klärschlämme gesteigert werden (Baran, 1985; Gutser, 1996). Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Düngewirkung von Klärschlamm im Vergleich zu Mineraldüngern vor allem stark von pH-Wert des Bodens und Art der P-Fällung abhängt. Ob, wie häufig in der Literatur erwähnt, die Düngung mit eisengefällten Klärschlämmen aufgrund bzw. trotz der geringeren chemischen P-Löslichkeit des in Klärschlämmen vorliegenden P zu Resultaten führt, die mit dem Effekt eines Mineraldüngers vergleichbar sind, ist nicht abschließend geklärt. Möglicherweise führt die geringere chemische Löslichkeit im Vergleich zu mineralischen P-Düngern zwar zu einer verzögerten Anfangsdüngewirkung, mit zunehmender Vegetationsdauer kann aber auch das schlechter lösliche P in verfügbare Formen umgesetzt werden und es kommt so zu vergleichbaren Düngeresultaten von Klärschlämmen und mineralischen P-Düngern. Neben der geringeren chemischen Löslichkeit kann auch die schlechtere Verteilung der Klärschlämme im Wurzelbereich zu der reduzierten Anfangsdüngewirkung beitragen (Werner, 1975; Gutser 1996). Aufgrund dieser Erkenntnisse ist anzunehmen, dass Klärschlammdüngung besser geeignet ist, um mittelfristig einen P-Pool zu erhalten, als um die Jugendentwicklung von Pflanzen zu fördern (Gutser, 1996).

2.5.3 Anreicherung und Verlagerung von Schadstoffen im Pfad Boden-Pflanze infolge von Klärschlammdüngung

Neben der Düngewirkung ist bei einer landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlämmen auch der Eintrag anorganischer und organischer Schadstoffe auf die gedüngten Flächen zu bedenken. So führt eine mehrjährige Klärschlammdüngung unter Praxisbedingungen zu signifikant erhöhten Schwermetallgesamtgehalten und EDTA-verfügbaren Schwermetallanteilen in Oberböden. Des Weiteren konnte auch erkennbar höhere

Schwermetallgehalte in unteren Bodenhorizonten infolge von Klärschlammdüngung nachgewiesen werden. Durch die Erhöhung der Schwermetallgehalte auf beschlammten Flächen kann es, insbesondere in den Wurzeln, weniger in den oberirdischen Pflanzenteilen, zu einem signifikanten Anstieg der Schwermetallgehalte in angebauten Kulturpflanzen kommen (Grün & Pusch 1990). Auch 10 Jahre nach der letzten Klärschlammdüngung können signifikante Mengen von Schwermetallen in der Karbonatfraktion und besonders in der organischen Substanz vorliegen, was die Schwermetalle in einer labilen chemischen Form verbleiben lässt. So können sie besser von Kulturpflanzen aufgenommen werden als Schwermetalle aus Böden, auf denen keine Klärschlammdüngung erfolgte (Taylor et al., 1995; Sauerbeck & Lübken, 1991). Ebenfalls erfolgt eine Akkumulation organischer Schadstoffe infolge mehrjähriger Klärschlammapplikation. So berichtet eine Studie des UBA (Kördel et al., 2007) von Anreicherungen der organischen Schadstoffe und Schadstoffgruppen Benzo(a)pyren, Σ PAK nach EPA (U.S Environmental Protection Agency), Organozinn- und Moschusverbindungen im Boden infolge von Klärschlammdüngung. Im Fall von Benzo(a)pyren und PAK lagen die Werte in Extremfällen oberhalb der in der BBodSchV festgelegten Vorsorgewerte. Anreicherungen organischer Schadstoffe infolge von Klärschlammdüngung wurden auch im Rahmen einer Studie der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz (LfU) Baden-Württemberg (2003) auf landwirtschaftlichen Praxisstandorten (insgesamt 3,2-31,5 t/ha über Zeiträume von 2-18 Jahren) und Versuchsstandorten (insgesamt 85-510 t/ha) nachgewiesen. Auf Praxisstandorten mit den höchsten Klärschlammaufbringungsmengen (langjährige Klärschlammgaben) konnten Anreicherungen von Organozinn- und Moschusverbindungen bzw. eine signifikante Erhöhung der Gehalte von Organozinnverbindungen und PCDD/F festgestellt werden. Auf Klärschlammversuchsflächen zeigten sich deutliche Anreicherungen von PCB, PAK und DDT. Organozinnverbindungen und polyzyklische Moschusverbindungen konnten auf den Versuchsflächen lange nach der letzten Beschlämmung (14-30 Jahre zwischen Beschlämmung und Untersuchung/Beprobung des Bodens) nachgewiesen werden, was die Persistenz dieser Verbindungen unterstreicht. Eine eindeutig nachweisbare Anreicherung von Moschusverbindungen auf mit Klärschlamm gedüngten Flächen wird von Kördel und Herrchen (2007) bestätigt. Aufgrund der nachgewiesenen Anreicherung organischer Schadstoffe im Boden sollte insbesondere der Feldgemüsebau, der bereits zwei Jahre nach der letzten Beschlämmung wieder erlaubt ist, kritisch gesehen werden. Es ist denkbar, dass über den sogenannten „Verschmutzungspfad“, d.h. die Ablagerung von kontaminiertem Boden und

Staub auf die Pflanzenoberfläche und eine mögliche Aufnahme über die Kutikula der Pflanze, ein Eintrag organischer Schadstoffe in die Nahrungskette erfolgt (MUNLV, 2005).

Nach der Anreicherung im Boden kann ein Transfer der organischen Schadstoffe in verschiedene Schutzgüter erfolgen. Insbesondere Stoffe, die relativ persistent sind und an die Humusfraktion sorbieren, wie Moschusverbindungen oder PAK, können sich in der Schale von z.B. Karotten oder Kartoffeln anreichern, was auf eine passive Aufnahme aus der Bodenlösung hindeutet. Eine Weiterverteilung der Verbindungen in der Pflanze und eine Anreicherung im oberirdischen Pflanzenteil scheint nicht zu erfolgen (Kördel & Herrchen, 2007). So waren nach der Aufnahme polyzyklischer Moschusverbindungen durch Karotten in „nennenswerter Menge“ nur niedrigen Gehalte im Karottenlaub nachzuweisen. Dies bestätigt die Annahme, dass es innerhalb der Pflanze nach der Aufnahme zu keinem bedeutsamen Transport dieser Stoffe kommt (Müller et. al, 2003). Für Organozinnverbindungen, insbesondere für TBT, konnte nach Klärschlamm Düngung eine Verlagerung in tiefere Bodenschichten festgestellt werden. Zwar wird in der Studie darauf hingewiesen, dass sowohl die Klärschlamm applikationsmenge (5t TS/ha) als auch dessen TBT-Belastung (30-fach über dem Median) sehr hoch waren, da es aber nachgewiesen zu einer Anreicherung von Organozinnverbindungen im Boden kommen kann, ist ihre Auswaschung auch bei niedrigen Aufbringungsmengen wenn nicht nach einmaliger, dann doch aber nach langjähriger Klärschlamm Düngung denkbar. Auch für LAS und Nonylphenol konnte eine Verlagerung in größere Bodentiefen nachgewiesen werden (MUNLV, 2005).

Von den ursprünglich in Klärschlämmen enthaltenen Pathogenen geht aufgrund des Hygienisierungsprozesses ein geringeres Risiko als von den organischen und anorganischen Schadstoffen aus, dennoch sollte auch dieser Faktor beachtet werden. Bakterien, Viren und Parasiteneier können sich nach der Ausbringung von Klärschlamm in und auf dem Boden sowie auf Pflanzen über einen mehr oder weniger langen Zeitraum am Leben halten und somit eine Gefährdung für die Nahrungskette Boden-Pflanze-Tier-Mensch darstellen. So konnten schon bei landwirtschaftlichen Nutztieren wie Rind, Schwein, Pferd und Ziege bereits eine Vielzahl vom Menschen stammender Viren gefunden werden (Strauch, 1983).

2.6 Aspekte der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlammmaschen

2.6.1 Stoffliche Zusammensetzung von Klärschlammmaschen

Klärschlammmaschen haben im Vergleich zu ihrem Ausgangsprodukt eine deutlich veränderte Zusammensetzung, da die enthaltenen Elemente während des Verbrennungsprozesses einer Reihe verschiedener chemischer Umwandlungsprozesse unterliegen (Bierman & Rosen,

1994a; Zhang et al., 2001). Während der Verbrennung von Klärschlämmen erfolgt eine Entfernung von N und C; nichtflüchtige Elemente werden in ihrer chemischen Form verändert und durch Massenverlust aufkonzentriert (USEPA, 1972; zitiert nach: Mellbye et al., 1982; Zhang et al., 2001; Bierman & Rosen, 1994a). Mit steigenden Verbrennungstemperaturen ($500^{\circ}\text{C} < 850^{\circ}\text{C} < 1000^{\circ}\text{C}$) steigt der durchschnittliche pH-Wert der Klärschlammaschen aufgrund der Bildung basischer Metalloxide aus den Abbauprodukten komplizierter Metallverbindungen, des Verlustes saurer Anionen (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- etc.) sowie der Emission saurer Gase (z.B. SO_2 , SO_3 , NO_2 , NO , Cl_2) (Zhang et al., 2001; Rosyadi, 2004). Die elektrische Leitfähigkeit dagegen sinkt durch den Verbrennungsprozess, was auf eine reduzierte Konzentration von wasserlöslichen Ionen in den Aschen hinweist (Zhang et al., 2001).

2.6.1.1 Nährstoffe

Im Rahmen einer Versuchsreihe zur Schwermetallentfrachtung von Klärschlammaschen wurden 7 Klärschlammaschen aus Deutschland, Österreich und den Niederlanden auf ihre elementare Zusammensetzung hin untersucht. Die gemittelten Nährstoffgehalte dieser Aschen sind in Tabelle 2.4 dargestellt.

Tab. 2.4: Nährstoffgehalte (%) verschiedener Klärschlammaschen unterschiedlicher Herkunft (Adam et al., 2008a)

Element	min	max	MW
P	6,0	11	9,2
K	0,79	2,3	1,4
Ca	8,9	13	11
Mg	1,1	2,19	1,7
Mn	0,07	0,27	0,15
Na	0,22	0,83	0,59
Fe	2,2	16	9,1

Der durchschnittliche P-Gehalt von 9% P liegt dabei im oberen Bereich der in der Literatur zitierten Gehalte (z.B. 4-8% P [Wiebusch & Seyfried, 1998; zitiert nach: Cornel & Schaum, 2003], 7% P [Schipper et al., 2001], 5% P, britische Klärschlammasche [Anderson, 2002] und 3,9 bzw. 9% P für zwei Schweizer Klärschlammaschen [Franz, 2007]) und entspricht in etwa der P-Konzentration von Phosphaterzen (Cornel & Schaum, 2003). Eine Erhöhung der P-

Gehalte von Klärschlammaschen auf bis zu 11% kann durch die reduzierte Verwendung von Fällmitteln und einen dafür verstärkten Einsatz der biologischen P-Fällung erreicht werden. Die Fällungsart hat wie beim Klärschlamm auch auf die P-Bindungsform in Klärschlammaschen großen Einfluss. Des weiteren spielen auch Verbrennungstemperaturen eine große Rolle (Cornel & Schaum, 2003; Zhang et al., 2001). Die Auswirkung verschiedener Phosphoreliminationsverfahren auf die mineralische Zusammensetzung von Klärschlammaschen nach einer Verbrennungstemperatur von 850 °C wurde besonders unter dem Gesichtspunkt der P-Rückgewinnung an drei Klärschlämmen mit hohem Fe-Gehalt (aus chemisch-physikalischer Phosphorelimination unter Verwendung von Eisensalzen; Fe-Gehalt: 10,6%), mittlerem Fe-Gehalt (Mischschlamm aus ca. 20 überwiegend eisen- und aluminiumgefällten Schlämmen; Fe-Gehalt: 8,7 %), und niedrigem Fe-Gehalt (erweiterte biologische Phosphorelimination, kein Einsatz von Fällmitteln; Fe-Gehalt: 4,1 %) untersucht. Nach der Verbrennung lag in allen drei Klärschlammaschen der Phosphor hauptsächlich als Whitlockit $[(Ca_3PO_4)_2]$ und in geringen Mengen als Apatit vor. Eine hohe Eisenkonzentration in den Schlämmen führte zu der verstärkten Bildung eisenreicher Phasen bis zu reinem Hämatit (Kull et al., 2006; Maier & Scheffknecht, 2007). Der Einfluss der Verbrennungstemperatur auf die Konzentration verschiedener P-Formen ist in Tabelle 2.5 dargestellt.

Tab. 2.5: Anteile verschiedener P-Formen in Klärschlamm und Klärschlammaschen bei verschiedenen Verbrennungstemperaturen (g/kg) (Zhang et al., 2001)

P-Formen	Klärschlamm	500°C	850°C	1000°C
Ca-P	3,3	5,7	4,0	4,1
Fe-P	1,51	0,65	0,20	0,10
Al-P	0,05	0,01	0,01	n.n
Res-P¹⁾	8,0	7,5	8,34	9,7
Total-P	13	14	13	14

¹⁾Differenz zwischen gesamt P-Gehalt und extrahierbarem P

Der Hauptanteil (62,4%) des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors liegt in unlöslicher Form vor (Residual-P). Bei einer Verbrennungstemperatur von 500°C nehmen die Ca-P-Gehalte aufgrund von Umformungsprozessen aus organischen P-Formen zu, was zu einem Anstieg des verfügbaren P-Anteils (ermittelt nach der Truog-Methode [0,002 N H₂SO₄ mit NH₄ auf pH 3,0 gepuffert]) führt. Bei Anstieg der Temperaturen auf 850°C und 1000°C nimmt die Konzentration des verfügbaren P-Anteils (Ca-, Fe- und Al-P) durch die Bildung

unlöslicher Phosphate (Residual-P) signifikant ab (Zhang et al., 2001). Insbesondere ist durch die Verbrennung mit steigender Temperatur eine deutliche Abnahme des Gehaltes wasserlöslicher Anionenverbindungen (HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) zu beobachten. So entsteht z.B. schon bei einer Temperatur von 200 °C aus wasserlöslichem $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ unlösliches $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (Kubo, 1987; zitiert nach Zhang, 2001).

2.6.1.2 Anorganische Schadstoffe

Während die Schwermetallgehalte von Klärschlämmen bis 2016 aufgrund der in Kapitel 2.5.1.1 beschriebenen Übergangsregelung nur die in der AbfKlärV festgelegten Grenzwerte einhalten müssen, gelten für Aschen von Klärschlämmen (nach Tabelle 7.4 Nr. 7.4.3.) die in der DüMV festgelegten Grenzwerte. Die im Vergleich zu ihren Originalschlämmen charakteristisch hohen Schwermetallgehalte von Klärschlammaschen sind das Resultat eines Masseverlustes. Die durchschnittlichen Schwermetallgehalte von 7 Klärschlammaschen aus den Niederlanden, Österreich und Deutschland deuten darauf hin, dass insbesondere hohe Cadmium-, aber auch Nickel- und Bleigehalte eine landwirtschaftliche Verwertung von unbehandelten Klärschlammaschen einschränken können (Tab. 2.6).

Tab. 2.6: Schwermetallgehalte in verschiedenen Klärschlammaschen (mg/kg) (Adam et al., 2008a) im Vergleich zu den Grenz- und Kennzeichnungswerten der DüMV (Stand: 16.12.2008)

Element	min	max	MW	Grenzwerte	Kennzeichnung ab
				DüMV	
As	4,3	40	17	40	20
Cd	2,2	4,7	3,4	1,5	1,0
Cd ab 5 % P_2O_5 (FM)	11*	23*	16*	50 mg/kg P_2O_5	20 mg/kg P_2O_5
Cr	70	130	104	300	-
Cu	470	1267	947	-	-
Hg	<0,1	0,23	-	1	0,5
Mo	11,6	80	25	-	-
Ni	40	98	58	80	40
Pb	90	264	129	150	100
Sn	36	60	50	-	-
Zn	1540	2181	1889	-	-

fett gedruckt: Grenzwerte bzw. Kennzeichnungswerte nach DüMV werden durch Mittelwerte überschritten

* bezogen auf durchschnittlichen P_2O_5 -Gehalt der untersuchten Aschen von 21%

Infolge verschiedener Umwandlungsprozesse während der Verbrennung verändern sich Wasserlöslichkeit und Löslichkeit in 0.1M HNO₃ der in Klärschlammaschen enthaltenen Elemente (Zhang et al. 2001). Die wasserlöslichen Gehalte von Cd, Fe, Mg, Mn, Pb und Zn nehmen infolge der Verbrennung ab, während für Ca, Cr, und Ni die Gehalte ansteigen. Ein Anstieg der Wasserlöslichkeit kann aus der Abgabe organisch gebundener Elemente oder der Umwandlung unlöslicher Verbindungen während der Verbrennung resultieren. So wird in Wasser praktisch unlösliches CaCO₃ [0,014 g·l⁻¹ (20 °C)] bei einer Verbrennungstemperatur von 898 °C zu in Wasser besser löslichem CaO [1,65 g·l⁻¹ (bei 20 °C)] umgewandelt. (Hayakawa & Watanabe, 1990; zitiert nach Zhang et al., 2001; Merck, 2006 a und b). Durch die Ermittlung der Löslichkeit in 0.1 M HNO₃ soll eingeschätzt werden, inwieweit enthaltene Metalle nach einer Verwendung der Aschen im Landschaftsbau oder der Deponierung potentiell ausgewaschen werden und sich so negativ auf die Umwelt auswirken können. Die Löslichkeit in 0.1 M HNO₃ nimmt für die Elemente Al, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, Tl und Zn ab, für Ca, Cu, Mo und U sind dagegen zunehmende Löslichkeiten erkennbar. Demzufolge ist es nicht möglich eine generelle Aussage bezüglich des veränderten Löslichkeitsverhaltens mit steigender Verbrennungstemperatur für die verschiedenen Elemente zu treffen.

2.6.1.3 Organische Schadstoffe

Als ein Vorteil der thermischen Behandlung von Klärschlämmen wird häufig die vollständige Zerstörung der organischen Schadstoffe genannt (Cornel & Schaum, 2003). Allerdings konnten bereits messbare Konzentrationen von PAK in Klärschlammaschen ermittelt werden. So wurden unter anderen die PAK Benzo(a)pyren (0,112 mg/kg) und Chrysen (0,173 mg/kg) in verbrannten Aschen nachgewiesen. Diese lagen dabei immer noch bei ungefähr einem Viertel der vom MUNLV ermittelten Mittelwerte in kommunalen Klärschlämmen (Benzo(a)pyren [0,47 mg/kg], Chrysen [0,64 mg/kg]) (Wszolek & Wachs, 1982; Prinzhorn, 2005).

2.6.2 Düngewirkung von Klärschlammaschen

Wie erwähnt, besitzt Klärschlammasche im Vergleich zu ihrem Ausgangsprodukt veränderte chemische Eigenschaften, deren Einfluss auf das Düngepotential, auch im Vergleich zu dem Ausgangsprodukt und anderen (mineralischen) P-Düngern, im Folgenden dargestellt wird. Mittels eines Inkubationsversuches konnte festgestellt werden, dass die Gabe von Klärschlammasche in steigenden Raten zum Anstieg der extrahierbaren P-Gehalte im Substrat führt (Bray P-1 und Olson-P). Während aber eine Zunahme der Bray P-1-extrahierbaren

Gehalte von Versuchsbeginn an mit steigender Ascherate erfolgt und über den Versuchszeitraum (869 Tage) konstant bleibt, ist für die mit Olson-P extrahierbaren Anteile eine Zunahme mit zunehmender Versuchsdauer und Ascherate festzustellen. Es ist eindeutig, dass zumindest ein Teil des durch Aschedüngung zugefügten P sofort verfügbar ist. Hinsichtlich des nicht sofort verfügbaren Restes sind aber unterschiedliche Interpretationen möglich. Während die Werte der Bray P-1-Extraktion vermuten lassen, dass der nicht sofort verfügbare Anteil des Phosphors in unverfügbarer Form verbleibt, weisen die Ergebnisse der Olsonextraktion darauf hin, dass das anfangs nicht verfügbare P mit der Zeit in immer besser verfügbare Formen umgewandelt wird (Bierman & Rosen, 1994b). Die im Inkubationsversuch erzielten Ergebnisse konnten auch in Feld- und Gefäßversuchen bestätigt werden: Aschedüngung führt zum Anstieg extrahierbarer (Bray-P und Olson-P) P-Gehalte im Boden (Mellbye et al., 1982; Bierman & Rosen, 1994b). Dieser Anstieg wirkt sich signifikant positiv auf das Wachstum sowie den P-Gehalt der Versuchspflanzen aus und deutet darauf hin, dass Klärschlammaschen pflanzenverfügbares P enthalten (Bierman & Rosen, 1994b). Allerdings besitzen mineralische P-Dünger ein vergleichsweise höheres Düngepotential als Klärschlammaschen. So führte im Feldversuch TSP-Düngung im Vergleich zur Klärschlammasche zu höheren P-Konzentrationen in den Versuchspflanzen und tendenziell auch zu höheren Trockenmasseerträgen (Bierman & Rosen, 1994a, b). Mittels Gefäß- und Feldversuchen konnte ebenfalls bestätigt werden, dass Klärschlamm im Vergleich mit seiner Asche eine bessere Düngewirkung besitzt. So wurden im Substrat der mit Schlamm gedüngten Varianten höhere P_{CAL} - und P_{H_2O} - Gehalte als im mit Asche versorgten Substrat ermittelt. Auch hinsichtlich P-Gehalt und P-Entzug zeigten die mit der Originalsubstanz gedüngten Versuchspflanzen teilweise deutlich höhere Werte als die mit Asche gedüngte Variante (Jakobsen & Willet, 1986; Rosyadi, 2004; Gutser & Ebertseder, 2006).

Klärschlamm kann im Vergleich zu seiner Asche also als effektivere P-Quelle gesehen werden, da durch die hohen Verbrennungstemperaturen, die für die Zerstörung organischer Schadstoffe erforderlich sind, die P-Verfügbarkeit offenbar reduziert wird. Die bereits erwähnte ungünstige Auswirkung von Fällungssalzen (Al und Fe) auf die Düngewirkung von Klärschlämmen bleibt auch nach der Veraschung erhalten. Eine Verbesserung der P-Wirkung von Klärschlammaschen im Vergleich zu Rohphosphatdüngern könnte möglicherweise durch einen nachträglichen Säureaufschluss (Gutser & Ebertseder, 2006) oder aber eine thermochemische Behandlung erfolgen. Die Ermittlung der Düngewirkung thermochemisch behandelter Klärschlammaschen ist ein Gegenstand dieser Arbeit.

2.6.3 Anreicherung und Verlagerung von Schwermetallen im Pfad Boden-Pflanze infolge von Klärschlammaschedüngung

Die Aufkonzentrierung einiger Schwermetalle -insbesondere von Cu, Ni und Zn- durch die Klärschlammverbrennung führt in den Aschen zu bedenklich hohen Schwermetallgehalten (Furr et al., 1980). Eine Abschätzung von Anreicherung, Pflanzenverfügbarkeit und -aufnahme der enthaltenen Schwermetalle ist notwendig, um das durch Klärschlammaschedüngung entstehende ökotoxikologische Risiko abzuschätzen. Dabei können die für Klärschlämme gewonnenen Erkenntnisse zur Schwermetallverfügbarkeit nicht auf Klärschlammaschen angewendet werden, da ein deutlicher Unterschied zwischen Pflanzenaufnahme und Phytotoxizität aus anorganischen und organischen Quellen besteht (Cunningham et al., 1975; Mortvedt & Giordano, 1975). Aufgrund der hohen Schwermetallgehalte in Klärschlammaschen ist zu erwarten, dass sich durch ihre Verwendung als Dünger bestimmte Elemente verstärkt im Boden anreichern und dass diese, abhängig von ihrer Verfügbarkeit und weiteren (Boden-)Faktoren, von Pflanzen verstärkt aufgenommen werden können. Verschiedene Gefäß- und Feldversuche zeigten, dass es infolge von Klärschlammaschedüngung zu einem Anstieg DTPA-extrahierbarer Gehalte der Elemente Cu, Zn, Pb und Cd im Substrat kommen kann (Mellbye et al., 1982; Bierman & Rosen 1994 a,b; Bierman et al., 1995). Allerdings führen diese erhöhten Gehalte nicht zwangsläufig zu erhöhten Pflanzenkonzentrationen. So konnte für Pb keine erhöhte Pflanzenaufnahme beobachtet werden, und auch Cd zeigte nur eine schwache Korrelation zwischen den Gehalten in der Bodenlösung und in der Versuchspflanze (Furr et al., 1979; Mellbye et al., 1982; Bierman & Rosen 1995). Für Cu und Zn sind die Angaben allerdings widersprüchlich. Während Mellbye et al. (1982) trotz steigender extrahierbarer Gehalte im Boden keinen signifikanten Einfluss auf die Pflanzenkonzentration feststellen konnte, ermittelten Bierman & Rosen erhöhte Cu- und Zn-Gehalte in ihren Versuchspflanzen. Für Mn wurden dagegen nach Klärschlammaschedüngung sowohl zurückgehende DTPA-extrahierbare Gehalte im Boden, als auch niedrigere Pflanzenkonzentrationen im Vergleich zu den Kontrollvarianten ermittelt (Furr et al., 1979; Mellbye et al., 1982; Bierman et al., 1994a und b). Es kann demnach angenommen werden, dass es infolge der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlammaschen mit Ausnahme von Mangan zum Anstieg verfügbarer Schwermetallgehalte und auch zu verstärkter Pflanzenaufnahme kommen kann. Allerdings ist es schwer vorauszusagen, welches Element in welchem Maße in verfügbarer Form vorliegt, da eine Vielzahl von Faktoren wie der pH-Wert des Bodens, Bodentextur, Pflanzenart etc. einen großen Einfluss auf die Löslichkeit und die Pflanzenaufnahme des jeweiligen Elements

haben. Auf phytotoxische Effekte infolge von Klärschlammdüngung konnten in der Literatur keine Hinweise gefunden werden (Furr et al., 1980; Mellbye et al., 1982; Bierman & Rosen, 1994a). Allerdings vermuten Zhang & Kimura (2001), dass ein wiederholter Austrag von Klärschlammasche eine Akkumulation der Seltenen Erden Sc, Sm oder Eu in landwirtschaftlich genutzten Böden in einer Höhe verursachen kann, die phytotoxisch wirkt.

2.7 Thermochemische Behandlung von Klärschlammaschen

Derzeit wird ein Großteil der anfallenden Klärschlammaschen unter Tage deponiert oder als Bergversatz eingesetzt, wodurch die enthaltenen Nährstoffe, insbesondere der Phosphor, dem Nährstoffkreislauf entzogen werden (Kley et al., 2005). Gründe dafür sind offensichtlich die unbefriedigende Düngewirkung und die hohen Schwermetallkonzentrationen in den Aschen: Faktoren, die eine Weiterbehandlung der Aschen erfordern, um ihren ökologisch vertretbaren Einsatz in der Landwirtschaft zu gewährleisten. Eine Möglichkeit der Weiterbehandlung ist ein nach der Monoverbrennung durchgeführter thermochemischer Behandlungsschritt (Abb. 2.4). Die thermochemische Behandlung verfolgt zwei Ziele: a) die Abtrennung der enthaltenen Schwermetalle und b) die Umkristallisierung des Phosphors in Mineralphasen, die eine bessere Pflanzenverfügbarkeit zeigen. Eine wichtige Voraussetzung für diese Behandlung ist die Verbrennung der Klärschlämme in Mono-Verbrennungsanlagen, denn die Mitverbrennung mit phosphorarmen Abfällen führt zu geringeren P-Gehalten in der Asche.

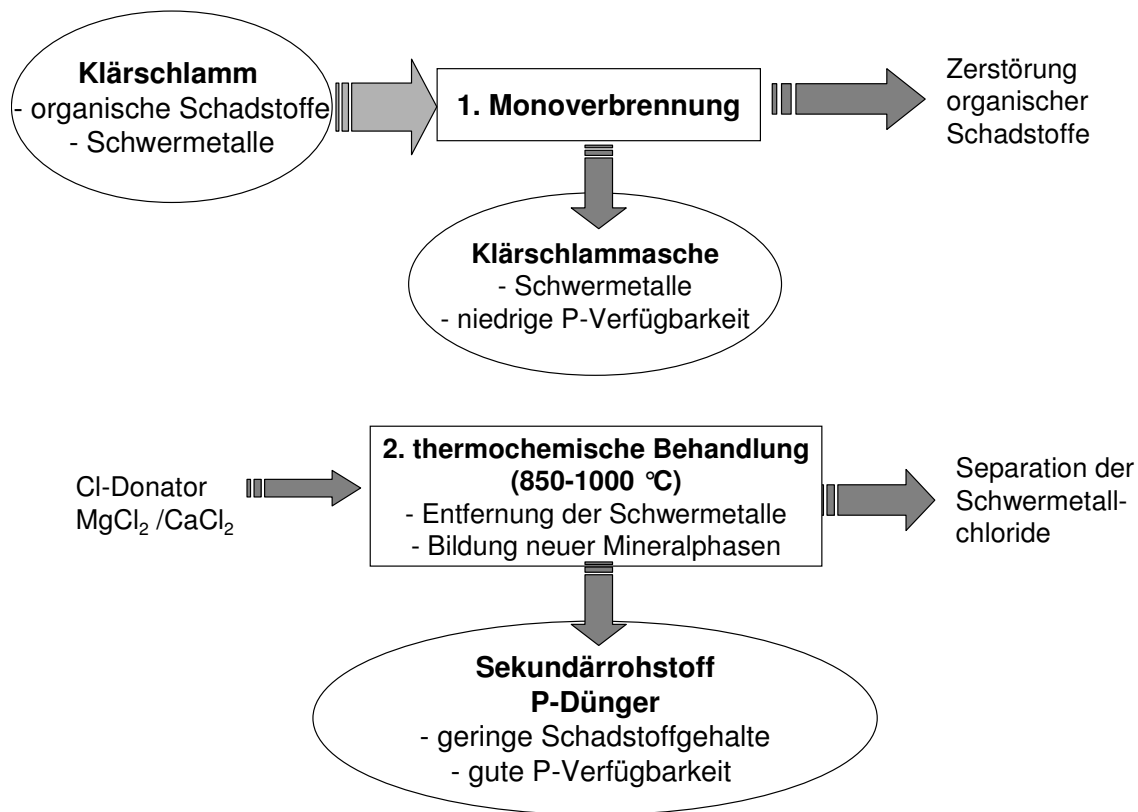


Abb. 2.4: Schema zur Behandlung von Klärschlämmen nach dem SUSAN-Konzept (Adam et al., 2008b)

Im so genannten SUSAN-Verfahren (SUSAN= *Safe and Sustainable Re-Use of Municipal Sewage Sludge Ash*) werden im Anschluss an die Mono-Verbrennung Klärschlammaschen mit einem Chlordonator (MgCl₂ oder CaCl₂) vermischt und bei etwa 850-1000°C im Drehrohrofen thermochemisch behandelt. Es erfolgt durch die Bildung flüchtiger Schwermetallchloride und -oxichloride, die im Reaktor verdampfen und im Abgasreinigungssystem aus der Gasphase abgeschieden werden, eine Schwermetallentfrachtung der Asche und eine Neubildung der phosphorhaltigen mineralischen Phasen (Kley et al., 2003, 2005). Erste experimentelle Ergebnisse der thermochemischen Behandlung von Klärschlammaschen zeigten, dass infolge der Mineralneubildung die P-Löslichkeit in 2%iger Zitronensäure je nach Ausgangsasche von 50-65% bis auf 100% angehoben werden kann (Kley et al., 2005). Organische Verbindungen, die auch nach einer Mono-Verbrennung noch nachweisbar sein können, werden durch den thermochemischen Prozess vollständig zerstört (Prinzhorn et al., 2005).

2.8 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, mittels chemischer Analysen und Gefäßversuchen die Düngerqualität thermochemisch behandelter Klärschlammaschen im Vergleich zu unbehandelten Klärschlammaschen und mineralischen P-Düngern zu untersuchen und folgende Fragen zu beantworten:

- Welchen Einfluss haben die Parameter Ausgangsasche, Beheizungstechnik und Chlordonator während der thermochemischen Behandlung auf die P-Verfügbarkeit, den Schwermetallgehalt und ggf. auch die Schwermetallverfügbarkeit behandelter Klärschlammaschen?
- Welche Düngewirkung hat die thermochemisch behandelte Asche und daraus hergestellte Mehrnährstoffdünger (Trockenmasseertrag, P-Entzug, P_{CAL} -Gehalt im Substrat)?
- Welche der vorhandenen chemischen Extraktionsmethoden sind zur Charakterisierung der P-Löslichkeiten thermochemisch behandelter Klärschlammaschen geeignet?
- Inwieweit entsprechen thermochemisch behandelte Klärschlammaschen und daraus hergestellte Mehrnährstoffdünger Düngertypen, die in der Deutschen und Europäischen Düngemittelverordnung erfasst sind?
- Sind infolge der Düngung mit thermochemisch behandelten Klärschlammaschen im Vergleich zu ungedüngten Varianten sowie einer konventionellen Kontrollvariante höhere Schwermetallkonzentrationen im Versuchssubstrat und den Versuchspflanzen festzustellen?
- Sind Auswirkungen unterschiedlich hoher Al- und Fe-Frachten infolge der Gabe von thermochemisch behandelten Klärschlammaschen auf deren Düngewirkung zu beobachten?
- Bestehen sortentypische Unterschiede bezüglich der Schwermetallkonzentrationen in der oberirdischen Pflanzenmasse der Winterweizensorten „Disponent“ und „Monopol“ ?

3 Material und Methoden

3.1 Verwendete Rohaschen und Chlordonatoren zur thermochemischen Behandlung

In der vorliegenden Arbeit wurden 4 Klärschlammaschen (**KSA**) aus 3 verschiedenen Klärschlammverbrennungsanlagen zur thermochemischen Behandlung sowie für die Herstellung der im Gefäßversuch getesteten aschebasierten Dünger verwendet (Tab. 3.1). Als Ausgangsaschen für die in den Gefäßversuchen verwendeten thermochemischen Dünger dienten die KSA 1, 2, und 3. Zusätzlich zu diesen drei Aschen wurde die KSA 4 und deren thermochemisch behandelten Varianten für die Laboruntersuchungen verwendet.

Tab. 3.1: Zur thermochemischen Behandlung und Düngerherstellung verwendete Klärschlammaschen

Bezeichnung	Herkunft	Charakterisierung
KSA 1	Sindlingen/D	eisenarm/aluminiumreich (Al: 13%; Ca: 12% , Fe: 2%)
KSA 2	Slibverwerking Noord-Brabant/NL	durchschnittliche Eisen- und Aluminiumgehalte (Al: 5%; Ca: 12%; Fe: 11%)
KSA 3	Slibverwerking Noord-Brabant/NL	niedrige Eisen- und hohe Calciumgehalte (Al: 7%; Ca: 15%; Fe: 4%)
KSA 4	Dordrecht/NL	durchschnittliche Eisen- und niedrige Calciumgehalte (Al: 4%; Ca:10%; Fe:10%)

Die in dieser Arbeit untersuchten thermochemisch behandelten Aschen resultierten alle aus einer 30-minütigen Verbrennung bei 1000°C. Zur thermochemischen Behandlung wurden 150g Cl/kg des jeweiligen Chlordonators $MgCl_2$, $CaCl_2$ und KCl verwendet.

3.2 Chemische Extraktionsmethoden zu Ermittlung der Elementgehalte und P-Löslichkeiten von Rohaschen und Düngemitteln

Für die Bestimmung des Gesamtphosphatgehaltes in Düngemitteln sind verschiedene Verfahren gelistet (Methodenbuch VDLUFA Bd. II.1 4.1.1.1 - 4.1.1.7). Darüber hinaus wurden speziell für Sekundärrohstoffdünger (Sero-Dünger) weitere Methoden definiert (Methodenbuch VDLUFA Bd. II.2 3.2.1.1 - 3.2.1.3). In der vorliegenden Arbeit wurde für die Bestimmung des Gesamtphosphates und auch für die Gesamtgehalte weiterer Elemente (K, Mg, Ca, Al, As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, S, Sn, Zn) nicht der für herkömmliche Mineraldünger übliche Mineralsäureaufschluss mit H_2SO_4 und HNO_3 , sondern der Königswasseraufschluss (MB VDLUFA Bd. II.2 3.2.1.3) angewendet. Zwar spiegelt diese

Methode nicht die realen Gesamtelementgehalte wider, dient aber doch „dazu, Phosphorverbindungen aus Sekundärrohstoffdüngern, Kultursubstraten und Bodenhilfsstoffen weitgehend freizusetzen und in Lösung zu bringen“ (MB VDLUFA Bd. IIb 3.2.1.3). Die so ermittelten Gehalte werden auch als „scheinbare Gesamtgehalte“ bezeichnet. Die Verwendung des Königswasseraufschlusses erfolgte auch aus Gründen der Praktikabilität, da hier Phosphor und Schwermetalle in einem gemeinsamen Aufschluss analysiert werden können. Mit Ausnahme von P wurden die Elementgehalte im Königswasseraufschluss mittels ICP-QMS bzw. ICP-OES bestimmt. Die Analyse der P-Gehalte erfolgte photometrisch nach Murphy & Riley (1962) (CAL-Extraktion) bzw. nach John (1970) (Dünger-, Pflanzen-, und Bodenproben [Königswasseraufschluss]) (Zu den Analyseverfahren siehe auch Kap. 3.2.1). Zur weiteren agronomischen Charakterisierung der Klärschlammaschen vor und nach der thermochemischen Behandlung und der in den Gefäßversuchen verwendeten Dünger wurden die in Tabelle 3.2 zusammengestellten Methoden gemäß der deutschen Düngemittelverordnung (DüMV) und der europäischen Düngemittelverordnung ((EG) Nr. 2003/2003 Düngemittelverordnung) angewendet.

Tab. 3.2: Extraktionsverfahren zur Bestimmung der P-Löslichkeit und des scheinbaren Elementgesamtgehaltes
(DüMV / VDLUFA/ EU Düngemittelverordnung 2003/2003)

Extraktion	Methode	Analyse
wasserlösliches P (W)	VDLUFA MB Bd. II 4.1.7	photometrische P-Bestimmung nach Murphy & Riley (1962)
alkalisch-ammoncitratlösliches P nach Petermann (20°C) (AAC)	VDLUFA MB Bd. II 4.1.5	
wasser- und neutral-ammoncitratlösliches P nach Fresenius-Neubauer (W_{FN}+NAC_{FN})	VDLUFA MB Bd. II 4.1.4	
Neutral-ammoncitratlösliches P (NAC_{EU})	VO (EG) Nr. 2003/2003 3.1.4	
in 2%iger Zitronensäure lösliches P (ZS)	VDLUFA MB Bd. II 4.1.3	
in 2%iger Ameisensäure lösliches P (AS)	VDLUFA MB Bd. II 4.1.2	Analyse Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, S, Zn: ICP-OES Analyse Cd, Cr, K, Ni, Pb: ICP-QMS Analyse P: photometrische Bestimmung nach John (1970)
mineralsäurelösliches P und SM in Königswasser (scheinbarer Gesamtgehalt) (KW)	MB VDLUFA Bd. II 2 3.2.1.3	

Die in Tab. 3.2 genannten Methoden zur Ermittlung der P-Löslichkeit von Düngemitteln unterscheiden sich grundsätzlich bezüglich des *pH-Wertes* der Extrakte, der *Temperatur*, bei der die P-Extraktion durchgeführt wird, und der *Extraktionsdauer*. Während die Extraktion mit (destilliertem) Wasser [pH-Wert 7] und neutralem Ammoncitrat (NAC_{FN} [pH-Wert $7 \pm 0,5$] und NAC_{EU} [pH-Wert 7]) im neutralen pH-Bereich durchgeführt wird, erfolgt die P-Extraktion mit Zitronen- und Ameisensäure (pH 2,5) im sauren bzw. mit alkalischem Ammoncitrat im alkalischen Bereich (pH 9,5).

Die P-Extraktionen in Wasser (W), alkalischem Ammoncitrat (AAC), Zitronensäure (ZS) und Ameisensäure (AS) sollen bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Bei der sequentiellen Extraktion nach Fresenius-Neubauer (W+NAC) erfolgen sowohl die Wasserextraktion, als auch die darauffolgende Extraktion in neutralem Ammoncitrat bei Raumtemperatur. Nach dem Schütteln werden die Kolben mit der Ammoncitratlösung eine Stunde lang bei 40°C erwärmt und danach wieder auf Raumtemperatur abgekühlt (VDLUFA, 1995). Für die Methode ohne vorgeschaltete Wasserextraktion (NAC_{EU}) wird die neutrale Ammoncitratlösung auf 65°C erwärmt und während des Schüttelns im erwärmten Wasserbad auf dieser Temperatur gehalten (VO (EG) Nr. 2003, 2003). Bezüglich der Extraktionsdauer sieht die Methodenvorschrift zur P-Extraktion in Wasser und Zitronensäure 30minütiges Über-Kopf-Schütteln vor, zur Ermittlung der P-Löslichkeit in alkalischem Ammoncitrat und Ameisensäure werden die Proben dagegen 2 Stunden, ebenfalls über Kopf, geschüttelt. Auch die beiden Extraktionsmethoden in neutralem Ammoncitrat unterscheiden sich neben vorgeschriebenen der Extraktionstemperatur bezüglich ihrer Extraktionsdauer: während der zweite Teil der sequentiellen Extraktion nach Fresenius-Neubauer in neutralem Ammoncitrat dreistündiges Über-Kopf-Schütteln vorsieht, werden die Proben ohne vorgeschaltete Wasserextraktion nur eine Stunde lang im Horizontalschüttler geschüttelt (VDLUFA, 1995; VO (EG) 2003, 2003). Welche P-Formen durch die jeweilige Methode extrahiert werden, ist in Kap. 2.2 detailliert beschrieben.

3.2.1 Analyseverfahren zur Elementbestimmung in Aufschlüssen und Extrakten

3.2.1.1 ICP-OES

Die Analyse der Elemente Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, S und Zn der in dieser Arbeit untersuchten Dünger-, Pflanzen- und Bodenproben erfolgte mittels ICP-OES mit einem Gerät der Marke „M 120 S Spectroflame“ der Firma Spectro Analytical Instruments. Die Abkürzung ICP-OES steht für Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (optische Emissionsspektometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma) und basiert auf der

Wechselwirkung von Strahlung und Materie. Durch Energiezufuhr (z.B. in Form von Licht oder Wärme) lassen sich Elektronen in Atomen oder Ionen aus Orbitalen des Grundzustandes E_n in Orbitale mit höherer Energie E_k anregen. Bei der Rückkehr des angeregten Elektrons in den Grundzustand oder einen Zustand niedriger Anregung senden die Elektronen Licht aus. Dabei entspricht der Energieinhalt der Wellenlänge des ausgesendeten Lichtes der Differenz der beiden Energieniveaus der Orbitale (angeregt und nicht angeregt). Da jedes Element ein individuelles Energieniveau besitzt, sind die emittierten Linien für das jeweilige Element charakteristisch. Voraussetzung der Detektion der einzelnen Linien ist die Aufspaltung der Lichtwellen (Swat, 2005). Mit einer *peristaltischen Pumpe* wird die flüssige Probe in den *Zerstäuber* gesaugt und zu einem Aerosol zerstäubt. In der *Zerstäuberkammer* erfolgt die Trennung der Tröpfchen nach der Größe. Dabei werden nur Tröpfchen mit einer Größe bis 2 μm Durchmesser in die *Plasmakammer* geblasen. Das induktiv gekoppelte Plasma (ein Gas aus ionisierten Atomen) dient als Anregungsquelle bei der Messung mit ICP-OES. Das Plasma wird durch ein *Hochfrequenzfeld* erzeugt, wobei sich die Plasmatemperatur proportional zur Frequenz verhält. Durch die hohen Temperaturen von bis zu 10000 K im Plasma erfolgt eine Atomisierung der in der Probe enthaltenen Moleküle, häufig erfolgt auch eine Ionisierung der Atome. Der angeregte Zustand der Atome ist nur von kurzer Dauer, daher kehrt das Elektron rasch in seinen ursprünglichen Zustand zurück und emittiert das charakteristische Linienspektrum, durch das sich die in der Probe enthaltenen Elemente identifizieren lassen. Die ausgesendete Strahlung wird durch einen Schlitz in den optischen Strahlengang geleitet und durch ein *Echelle Gitter* und ein *Prisma* in ein zweidimensionales Spektrum räumlich aufgespalten. Die Intensitäten der verschiedenen Wellenlängen werden gemessen und können durch einen Vergleich mit den Intensitäten der Kalibrationslösungen in Konzentrationen umgerechnet werden (Deicke, 2003; Swat, 2005).

Maßnahmen zur Qualitätssicherung:

- a) *Interner Standard* Sc (10 ppm) wird in allen Standards und Proben mitgemessen.
- b) Zweimal täglich (morgens und abends) erfolgt die Messung aller 5 Standards als Probe. Per Regressionsanalyse wird der Driftkorrekturfaktor ermittelt (vereinfachtes Verfahren zur manuellen *Driftkorrektur*).
- c) Regelmäßige Teilnahme an internationalen *Ringuntersuchungen* ISE und IPE (Wageningen) (=Enquete-Untersuchungen), im Jahr 2009 auch Teilnahme an Ringuntersuchungen zur Analyse von Düngemitteln

- d) Tägliche Messung von ausgewählten *Enqueteproben* (Boden, Pflanze) und regelmäßige Messung *zertifizierter (Dünger-)Referenzmaterialien* (CRM= *certified reference material*)

3.2.1.2 ICP-QMS

Die Analyse der Elemente Cd, Cr, K, Ni und Pb der in dieser Arbeit untersuchten Dünger-, Pflanzen- und Bodenproben erfolgte mittels ICP-QMS unter der Verwendung einer VG Elemental Plasma Quad 3. Die Abkürzung ICP-QMS steht für die Quadrupol-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma. Hintergrund dieser Methode, die die Flexibilität der Multielementmethode der ICP-OES mit dem guten Nachweisvermögen der AAS verbindet, ist die Verwendung einer Hochtemperatur-Plasmaentladung, um positiv geladene Ionen zu erzeugen und die Messung des Einschlages dieser Ionen bzw. ihrer Massen auf einen Detektor. Multielementbestimmungen bis in den ng/L-Bereich sind mittels ICP-QMS möglich; typische Nachweisgrenzen einiger in dieser Arbeit analysierten Schwermetalle sind für die verschiedenen Methoden (ICP-QMS, ICP-OES, AAS) in Tabelle 3.3 dargestellt (Thomas, 2001; Wieberneit, 2001; Bahrmann, 2007). Dabei ist gut zu erkennen, dass die Nachweisgrenzen der ICP-QMS für alle der dargestellten Elemente deutlich unter jenen der ICP-OES und der AAS liegen.

Tab. 3.3: Vergleiche typischer Nachweisgrenzen ($\mu\text{g/L}$) bestimmter Schwermetalle für ICP-QMS, ICP-OES und GF-AAS (Wieberneit, 2001)

Element	ICP-QMS	ICP-OES	GF-AAS
As	0,05	5	0,5
Cd	0,01	0,2	0,05
Cr	0,05	0,5	1
Ni	0,01	1	0,5
Pb	0,01	5	0,5
Zn	0,01	0,1	0,05

Das Probeneintragssystem der ICP-QMS besteht im Allgemeinen aus der *peristaltischen Pumpe*, dem *Zerstäuber* und der *Zerstäuberchamber*. Durch die peristaltische Pumpe wird die meist flüssige Probe angesaugt und im Zerstäuber und der Zerstäuberchamber wird aus ihr ein Aerosol erzeugt. Dabei ist es wichtig, dass das Aerosol möglichst fein und bezüglich Tröpfchengröße und Energie gleich verteilt ist. Das Aerosol gelangt über einen

Probeninjektor in das induktiv gekoppelte Plasma (ICP). Diese Einheit, besteht aus *Hochfrequenzgenerator*, *Induktionsspule* und *Plasmafackel* und dort erfolgt die Ionisierung des Aerosols im Plasma. Das Plasma entsteht infolge einer Ionisierung in der Induktionsspule im Hochfrequenzgenerator. Meist wird für das die Plasmaerstellung Argon verwendet, da es leicht ionisiert werden kann. Durch ein Glasrohr wird das Aerosol mit einem Trägergasstrom in das Plasma eingetragen, durch das Trägergas wird im Zentrum des Plasmas der Analytkanal ausgebildet. Die Bestandteile der eingebrachten Probe werden bei Temperaturen von bis zu 10000 K im Plasma in einfach positiv geladene Ionen umgewandelt. Diese Ionen werden über ein *Interface* aus dem Plasma zur analytischen Region des Massenspektrometers (Hochvakuumbereich), in dem die Trennung der gebildeten Ionen erfolgt, transportiert. Das Interface besteht aus einer evakuierten Kammer mit einem Öffnungsdurchmesser von ca. 1 mm, die durch zwei hintereinander liegende Konen begrenzt ist (Wieberneit, 2001; Thomas, 2001). Beim Eintritt der Ionen in den Hochvakuumbereich des *Spektrometers* durch die *Skimmeröffnung* tritt eine Expansion des Ionenstrahls auf. Bevor der Ionenstrahl in das Massenspektrometer gelangt, wird er durch die *Ionenoptik*, einem Satz von nacheinander angeordneten stromlosen Elektroden in Form von Zylindern und Blenden, fokussiert. Vor der Ionendetektion erfolgt die Massentrennung durch das *Quadrupol*-Stabsystem. Dieses System besteht aus vier, im Quadrat angeordneten, gleichen Metallstäben. An den gegenüberliegenden Stäben besteht jeweils eine Gleichspannung (U) gleichen Vorzeichens, der eine hochfrequente Wechselspannung ($V \cos \omega t$) überlagert ist. Je nach Höhe der Amplitude der anliegenden Wechselspannung können nur Ionen eines bestimmten Masse/Ladungsverhältnisses das Quadrupol passieren, alle anderen Ionen werden an den Quadrupolstäben entladen. Die Ionen, die das Quadrupol passiert haben, werden im *Detektor* mittels Ioneneinschlages auf einer Metalloxidschicht detektiert. Durch die *Steuerungseinheit* erfolgt die Synchronisation des Quadrupols mit dem Detektor und die Auswertung der Signale aus dem Detektor (Wieberneit, 2001).

Maßnahmen zur Qualitätssicherung:

- a) Täglich erfolgt unter Verwendung von *Tune-Standards* (Li, Be, Co, In, Ba, Pb, Bi, U) ein sogenannter *Short Term Stability-Test*. Ziel dieses Tests ist die Überprüfung der Stabilität von Messung und Lage der Massen sowie der Auflösung und Form der Peaks. Die Stabilität kann ggf. durch Regulation der Gasdrücke oder der Linsenposition verbessert werden. Um zu ermitteln, ob eine Messung überhaupt möglich ist, wird mit dem Element Indium die Signalintensität ermittelt.

Erwünscht ist ein Signal von 300000 ICPS (integrated counts per second) \pm 25000. Die anderen Elemente der Tune-Standards zeigen, ob regelmäßig das Gleiche gemessen wird. Die relative Standardabweichung des Short Term Stability-Testes sollte für alle Elemente des Tune-Standards unter 3% liegen. Der Untergrund wird auf der Masse 220 überprüft und sollte nicht mehr als 200 cps (counts per second) betragen.

- b) Die Messung mit dem *internen Standard Rh* (1 ppb), der sowohl den Proben selbst als auch den Kalibrationslösungen in gleicher Konzentration zugesetzt wird. Mithilfe des internen Standards werden nicht-spektrale Störungen, d.h. Signalunterdrückungen- oder Störungen aufgrund verschiedener Effekte im Probeneintragsystem, Plasma, Interface oder in der Ionenoptik korrigiert. Zudem dient der interne Standard zur automatischen Driftkorrektur. Die Kalibrierung, Messung und Korrektur erfolgen über das Verhältnis Analyt / interner Standard.
- c) Als zusätzliche Qualitätssicherungsmaßnahme wird die Standardreihe zwei- bis dreimal täglich mitgemessen um eine Drift festzustellen. Das Gerät selbst korrigiert anhand der Drift mittels Programm (*automatische Driftkorrektur*).
- d) Zur Kontrolle wird ein fertiger *Multielementstandard* gemessen.
- e) Regelmäßige Teilnahme an internationalen *Ringuntersuchungen* ISE und IPE (Wageningen) (=Enquete-Untersuchungen), im Jahr 2009 auch Teilnahme an Ringuntersuchungen zur Analyse von Düngemitteln (s.o.)
- f) Tägliche Messung von ausgewählten *Enqueteproben* (Boden, Pflanze) und regelmäßige Messung *zertifizierter (Dünger-)(CRM= certified reference material)*

Zur weiteren Qualitätssicherung von Aufschluss und Messung erfolgt in regelmäßigen Abständen ein mehrmaliger Aufschluss der gleichen Probe (wenn möglich durch verschiedene Personen, an verschiedenen Tagen etc.) und deren Messung (gilt für photometrische Analysen und ICP-Analysen).

3.2.1.3 Photometrische P-Bestimmung nach Murphy & Riley und John

Anders als die Schwermetallanalyse erfolgte die P-Bestimmung der in dieser Arbeit untersuchten Dünger-, Pflanzen und Bodenproben photometrisch. Die von Murphy und Riley (1962) beschriebene und in dieser Arbeit verwendete Methode zur Bestimmung von pflanzenverfügbarem Phosphor (P_{CAL}) im Versuchssubstrat basiert auf der von den selben Autoren 1958 beschriebenen Molybdänblaumethode zur Bestimmung löslicher Phosphate im

Meerwasser. Ziel der Methode von 1958 ist die Bildung und Reduktion von Phosphomolybdänsäure ($\text{H}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) durch eine Ascorbinsäure enthaltende, saure Molybdatlösung. Die Methode zeigte sich, insbesondere aufgrund der lange stabil bleibenden blauen Einfärbung der Probe, den Methoden zur Phosphorbestimmung, bei denen zinnhaltige Chloride verwendet wurden, im Vorteil. Als negativ wurde allerdings die lange Anfärbedauer gesehen, die möglicherweise zu den, verglichen mit zinnhaltigen Reagenzien, höheren gemessenen P-Gehalten führte. Daher wurde von Murphy und Riley die 1962 beschriebene Methode entwickelt, die die meisten Vorteile der ursprünglichen Phosphor-Molybdänblaumethode mit einem deutlich schnelleren Anfärbeprozess verband. Die Methode basiert auf der Erkenntnis, dass das Zufügen von Antimon (als Antimonyl-Kaliumtartratlösung $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$) zu einer phosphathaltigen Lösung, die bereits das Originalreagenz [Ammoniummolybdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7$] enthält, zu einer schnellen, intensiven bläulich-violetten Anfärbung der Lösung führt.

Bis auf die P-Bestimmung in den CAL-Extrakten erfolgte die Analyse der P-Gehalte von Pflanzen, Boden und Düngern nach der von John (1970) beschriebenen Methode. Sie wurde entwickelt, um eine genaue und rasche Phosphorbestimmung in Pflanzen und Bodenproben zu gewährleisten, und ist eine Abwandlung der von Murphy und Riley (1962) vorgestellten Molybdänblaumethode mit zugefügtem Antimon. Unterschiede zwischen den beiden Methoden bestehen bezüglich der Verhältnisse der Reagenzien nach Murphy und Riley (1962) und John (1970): in der nach John beschriebenen Methode liegen sie in höheren Konzentrationen vor. Die Phosphorbestimmung in den Aufschlüssen und Extrakten dieser Arbeit erfolgte spektrophotometrisch mit einem SPECORD® 50 Zweistrahlphotometer mit SBT (Split-Beam-Technology). Die mit der nach John angefärbten Proben wurden in einem Wellenbereich von 882 nm gemessen, die Analyse der nach der Methode von Murphy & Riley angefärbten CAL-Extrakte erfolgte bei 772 nm.

3.2 Gefäßversuche zur Ermittlung des Düngepotentials thermochemisch behandelter Klärschlammaschen

Um die Frage nach der P-Wirkung thermochemisch behandelter Klärschlammaschen sowohl in Abhängigkeit von verwendeter Ausgangsasche und Chlordonator als auch im Vergleich zu konventionellen, mineralischen Düngern zu beantworten, wurde im Jahr 2006 ein Gefäßversuch mit aschebasierten PK-Düngern und im Jahr 2007 ein Gefäßversuch mit reinen aschebasierten P-Düngern angelegt

3.2.1 Gefäßversuch mit aschebasierten PK-Düngern

Im Jahr 2006 wurde ein Gefäßversuch angesetzt, der zum einen Aufschluss über den Einfluss unterschiedlicher Ausgangsaschen, Chlordonatoren und Beheizungsverfahren auf die Düngerqualität geben und zum anderen zur Findung einer optimalen Ausgleichsdüngungsstrategie dienen sollte. In diesem Versuch wurden 5 aschebasierte PK-Dünger getestet (siehe Tab. 3.4). Die Produkte unterschieden sich hinsichtlich ihrer Ausgangsasche, des verwendeten Chlordonators sowie der Beheizungstechnik des Drehrohrofens (elektrische Befuerung/indirekt (ind) oder Gasfuerung/direkt (dir)). Als K-Quelle diente für vier der PK-Dünger KCl, für eine Variante wurde K_2SO_4 aus der Biodieselproduktion verwendet. Als Kontrolldünger wurde ein konventioneller mineralischer PK-Dünger mit Mg und S (7-21-4-3) verwendet. Zusätzlich wurde eine Variante ohne P-Gabe angesetzt (P-Nullvariante).

Tab. 3.4: Im Gefäßversuch verwendete aschebasierte PK-Dünger + PK-Kontrolle

Dünger Nr.	Ausgangsasche	Chlordonator	Beheizung	Sonst. Zusatz
1	KSA 2	MgCl ₂	indirekt	KCl
2	KSA 2	CaCl ₂	indirekt	KCl
3	KSA 3	MgCl ₂	indirekt	KCl
4	KSA 2	CaCl ₂	direkt	KCl
5	KSA 2	CaCl ₂	direkt	K ₂ SO ₄
Kontrolle	Mineralischer PK-Dünger			

Als Substrat wurde für diesen Gefäßversuch ein P-Mangelboden (P-CAL: 16 mg/kg; P-Gesamt: 313 mg/kg, pH-Wert 5,1) eines Versuchsfeldes der FAL-Braunschweig (JKI) verwendet (Tab. 3.5). Mit diesem P_{CAL}-Gehalt kann der Versuchboden in die P-Gehaltsklasse A (sehr niedrig; $\leq 2,0$ mg P/100 g Boden) eingestuft werden. Pro Gefäß wurden 750 g des Substrates in Plastikgefäße gefüllt.

Tab. 3.5: Charakterisierung Versuchsboden, Gefäßversuch mit aschebasierten PK-Düngern

Bodenart	sandiger Schluff/schluffiger Sand
pH-Wert	5,1
P_{KW} (mg/kg)	313
P_{CAL} (mg/kg)/Gehaltsklasse	16/ A
C_{ges} (%)	1,4
N_{ges} (%)	0,08
Ca_{ges} (mg/kg)	1348
Mg_{ges} (mg/kg)	836

Die Bodenlöcher der verwendeten Gefäße wurden mit Filtern und Plastikdeckeln abgedeckt, deren äußerer Rand eingeschlitzt war, was das Durchwachsen der Pflanzenwurzeln auf der einen sowie einen Wasserstau im Topf auf der anderen Seite verhindern sollte. Um die Verschlammung der Bodenoberfläche zu vermeiden und so eine problemlose Keimung zu gewährleisten, standen die Versuchsgefäße in Plastikschaalen, aus denen das eingefüllte deionisierte Wasser vom Bodenmaterial aufgesogen wurde. Als Versuchskultur diente Mais der Sorte „Magister“. In jedes Gefäß wurden 8 Samen eingesät und nach der Keimung auf 4 Pflanzen vereinzelt. Pro Gefäß wurden 50 mg P gegeben. Die benötigte Menge des jeweiligen Düngers wurde auf Basis der analysierten P-Gehalte berechnet. Jede Kombination wurde in vierfacher Wiederholung durchgeführt. Die weitere Düngung der mit PK-Düngern versorgten Varianten basierte auf einer Berechnung die ergab, dass diese bereits hinreichende Mengen der essentiellen Makronährstoffe K, Mg und Ca mit brachten, so dass hier auf eine zusätzliche Ausgleichsgabe verzichtet werden konnte. Entsprechend erhielten alle PK-Dünger als einzige zusätzliche Nährstoffgabe 137 mg N/Gefäß in Form einer flüssigen Düngelösung aus NH_4NO_3 . Die P-Nullvariante wurde neben 137 mg N/Gefäß zusätzlich mit den in Tabelle 3.6 genannten Nährstofflösungen versorgt.

Tab. 3.6: Düngung P-Nullvariante, Gefäßversuch mit aschebasierten PK-Düngern

Nährstoff	Form	Menge des Reinnährstoffes (mg/Gefäß)
N	NH ₄ NO ₃	137
K	KCl	73
Ca	CaCl ₂	69
Mg	MgSO ₄	7,5
S	MgSO ₄	10

Die Ernte des Versuches erfolgte nach 8 Wochen.

3.2.2 Gefäßversuch mit aschebasierten P-Düngern

Im Gefäßversuch 2007 wurden 8 reine P-Dünger getestet (siehe Tab. 3.7). Neben der eisenreichen KSA 2, die bereits für die Herstellung von aschebasierten PK-Düngern verwendet wurde, wurden in diesem Gefäßversuch ebenfalls P-haltige Produkte getestet, deren Ausgangsasche (KSA 1) aufgrund des Einsatzes von Aluminium als Fällungsmittel aluminiumreich war. Des weiteren unterschieden sich die getesteten Produkte bezüglich des verwendeten Chlordonators und der Beheizungstechnik. Zwei mit CaCl₂ behandelte Aschen wurden zusätzlich mit H₂SO₄ teilaufgeschlossen.

Tab. 3.7: Im Gefäßversuch verwendete aschebasierte P-Dünger + SSP- Kontrolle

Dünger Nr.	Ausgangsasche	Chlordonator	Beheizung	Sonst. Zusatz
1	KSA 2	CaCl ₂	direkt	-
2	KSA 2	MgCl ₂	indirekt	-
3	KSA 2	CaCl ₂	indirekt	-
4	KSA 2	CaCl ₂	direkt	+ H ₂ SO ₄ *
5	KSA 2	CaCl ₂	indirekt	+ H ₂ SO ₄ *
6	KSA 1	CaCl ₂	indirekt	-
7	KSA 1	CaCl ₂	direkt	-
8	KSA 1	MgCl ₂	indirekt	-
Kontrolle	Single-Superphosphat (SSP)			

*H₂SO₄: teilaufgeschlossen (Zugabe von 15 w-% einer 94%igen Schwefelsäure)

Zur Kontrolle wurde zusätzlich eine Variante mit einem konventionellen Single-Superphosphat 18% (SSP) angesetzt. Als Substrat diente ein Gemisch (je 50%) aus Sand und einem P-armen, anmoorigem (P_{CAL} : 8 mg/kg) Boden zu gleichen Teilen (siehe Tab. 3.8). Aufgrund des P_{CAL} -Gehaltes kann das Sand/Bodengemisch in P-Gehaltsklasse B (niedrig; 2,1-4,4 mg P/100g Boden) eingestuft werden.

Tab. 3.8: Charakterisierung Versuchsboden, Gefäßversuch mit aschebasierten P-Düngern

Boden:	Gemisch (je 50%) Sand – P-armen, anmooriger Boden (P_{CAL} : 8mg/kg)
pH-Wert	5,1
P_{KW} (mg/kg)	304
P_{CAL} (mg/kg)/P-Gehaltsklasse	21/B
C_{ges} (%)	4,3
N_{ges} (%)	0,18
Ca_{ges} (mg/kg)	1956
Mg_{ges} (mg/kg)	631

Die Berechnung der organischen Substanz nach den Angaben der Bodenkundlichen Kartieranleitung (KA 5, 2005) erfolgt mit der Formel:

$$\text{organische Substanz} = \text{organischer Kohlenstoff} * 1,72$$

Demzufolge kann das für den Gefäßversuch 2007 verwendete Boden-Sandgemisch mit ca. 7,4 % organischer Substanz als stark humos (4 bis < 8 Masse-% organische Substanz) einklassifiziert werden. Je 8 kg des Gemisches wurden mit 250, 500 oder 750 mg P pro Gefäß in Kick-Brauckmann-Gefäße gefüllt. Zur Kontrolle wurde eine Variante ohne P-Gabe angesetzt. Jede Variante wurde in vierfacher Wiederholung angesetzt. Als Versuchspflanze wurde Mais der Sorte „Prinz“ verwendet. In jedem Gefäß wurden 8 Pflanzen angezogen und nach der Keimung auf 4 Pflanzen vereinzelt.

Mit dem gleichen Substrat wurde ebenfalls in Kick-Brauckmann-Gefäßen zusätzlich ein Versuch mit den Weizensorten Disponent und Monopol und den Düngern 3, 5, 7 und 8 sowie der Superphosphatkontrolle durchgeführt. Da frühere Untersuchungen zu Nährstoffkonzentrationen bei Winterweizen ergeben hatten (Schnug & Strampe, 1988), dass für die Elemente P, K, Ca, Fe, Mn und Zn signifikante Konzentrationsunterschiede zu Schossbeginn bestehen können, sollte neben der Überprüfung der P-Düngewirkung thermochemisch behandelter Klärschlammmaschen die Frage untersucht werden, ob, wie schon

für Nährstoffe ermittelt, die zwei Winterweizensorten Disponent und Monopol auch zu einer unterschiedlich starken Schwermetallaufnahme neigen. Die gewählte P-Stufe für diesen Versuch war 500 mg/kg, zur Kontrolle wurde eine Variante ohne P-Gabe angesetzt. Jede Variante wurde in vierfacher Wiederholung angesetzt. Bezüglich der Ausgleichsdüngung mit Makroelementen außer P wurde die gleiche Strategie verfolgt wie für die P-Nullvariante des Gefäßversuches mit PK-Düngern, d.h. die Nährelemente N, K, Ca, Mg und S wurden bedarfsgerecht in flüssiger Form verabreicht (siehe Tab. 3.9).

Tab. 3.9: Düngung, Gefäßversuch mit aschebasierten P-Düngern

Nährstoff	Form	Menge des Reinnährstoffes (mg/Gefäß)
N	NH ₄ NO ₃	1200
K	KCl	640
Ca	CaCl ₂	600
Mg	MgSO ₄	66
S	MgSO ₄	87

Die Ernte von Mais erfolgte nach einer Vegetationsdauer von 10 Wochen, die Ernte von Weizen nach 12 Wochen.

3.3 Probenaufbereitung und Analytik

Nach der Ernte wurden die oberirdischen Pflanzenteile und der Versuchsboden für die Laboranalyse aufbereitet. Nach der Frischmassebestimmung wurden die oberirdischen Pflanzenteile bei 65°C bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank getrocknet und anschließend mit einer schwermetallfreien Schwingscheibenmühle vermahlen; der Versuchsboden wurde luftgetrocknet und auf 2 mm gesiebt.

3.3.1 Methode zur Analyse von Substratproben

Die chemischen Bodenparameter wurden mit den in Tabelle 3.10 dargestellten Verfahren bestimmt:

Tab. 3.10: Methoden zur Extraktion und Analyse von Substratproben

Parameter	Methode
pflanzenverfügbares P (P_{CAL})	Calcium-Acetat-Lactat (CAL)-Extraktion nach Schüller (1969); photometrische P-Bestimmung nach Murphy & Riley (1962)
scheinbarer Gesamtgehalt (KW)	Königswasserextraktion, ICP-QMS/ICP-OES oder photometrische P-Bestimmung nach John (1962)

3.3.2 Methode zur Analyse von Pflanzenproben

Die Versuchspflanzen wurden mittels Mikrowellendruckaufschluss mit HNO_3 (6 ml) und H_2O_2 (1,5 ml) aufgeschlossen. Die Analyse der Elementgehalte (mit Ausnahme von P) erfolgte durch ICP-QMS und ICP-OES. Der scheinbare P-Gesamtgehalt der Versuchspflanzen wurde photometrisch nach der Methode von John (1970) bestimmt (siehe dazu auch Kap. 3.2.1).

3.4 Ermittlungsverfahren zur Darstellung des agronomischen Potentials

Die Elementaufnahme der Versuchspflanzen wurde aus der Trockenmasse und deren Elementgehalt errechnet:

$$= \text{TM-Ertrag [kg]} * \text{Elementgehalt [mg/kg]}$$

Zur Darstellung des von den Pflanzen aufgenommenen Nährstoffanteils der Dünger (ausgedrückt in % der Nährstoffzufuhr) wurde die tatsächliche Ausnutzung im Anwendungsjahr (TAA) bestimmt. Dies erfolgte durch die sogenannte *Differenzmethode* (Finck, 1992; Schnug, 2009). Mit ihrer Hilfe wird die Differenz der Nährstoffaufnahme von gedüngten und ungedüngten Pflanzen aus einem Düngungsversuch ermittelt und mit der Düngermenge in Beziehung gesetzt. Dies geschieht nach der Formel:

$$\text{TAA (\%)} = \frac{(\text{Gesamtaufnahme} - \text{Aufnahme aus dem Bodenvorrat}) * 100}{\text{Nährstoffmenge des Düngers}}$$

Um die Ertragszuwächse im Vergleich zu dem Ertrag des Kontrolldüngers zu ermitteln, wird die relative agronomische Effizienz (RAE) nach der Formel:

$$\text{RAE (\%)} = \text{Ertrag (Testdünger)} * 100 / \text{Ertrag Standarddünger}$$

berechnet.

3.5 Statistische Auswertung

Um signifikante Unterschiede zwischen den Varianten aus Labor- und Gefäßversuchen zu ermitteln, wurden sämtliche Analysendaten zunächst einer deskriptiven Statistik unterzogen. Per ANOVA (Varianzanalyse) wurde auf signifikante Unterschiede zwischen den Varianten getestet. Grenzdifferenzen wurden mit dem Tukey-Test auf einem Signifikanzniveau von $\alpha < 5\%$ ermittelt. Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Parametern wurden durch Korrelation und lineare Regression geprüft und beschrieben. Signifikanzgrenzen für Korrelationen und Regressionen sind wie folgt gekennzeichnet:

- * signifikant, $\alpha < 5\%$
- ** hoch signifikant, $\alpha < 1\%$
- n.s. nicht signifikant

4 Ergebnisse

4.1 Chemische Charakterisierung unbehandelter und behandelter Klärschlammaschen sowie aschebasierter Mehrnährstoffdünger

4.1.1 Untersuchung des Einflusses thermochemischer Behandlung auf den Elementgehalt von drei Klärschlammaschen unterschiedlicher Herkunft

Der Einfluss einer thermochemischen Behandlung auf die Elementzusammensetzung von Klärschlammaschen wurde an drei Klärschlammaschen (KSA 2, KSA 3 und KSA 4) unter der Verwendung dreier verschiedener Chlordonatoren (CaCl_2 , KCl , MgCl_2 -150g Cl/kg) untersucht. Die Elementgehalte der unbehandelten Aschen sind in den Tabellen 4.1 und 4.2 dargestellt:

Tab. 4.1: Kern- und Sekundärnährstoffgehalte sowie Al- und Fe-Konzentrationen der Klärschlammaschen (KSA) 2, 3, 4 (%) vor der thermochemischen Behandlung

	Al	Ca	Fe	Mg	P	S
KSA 2	4,9	12	11	1,4	10	0,94
KSA 3	6,7	15	3,6	1,7	11	1,4
KSA 4	4,2	9,5	10	1,7	10	0,41

Tab. 4.2: Mikronährstoff- und Spurenelementgehalte der Klärschlammaschen (KSA) 2, 3, 4 (mg/kg) vor der thermochemischen Behandlung

	As	B	Cd	Cu	Cr	Mo	Ni	Pb	Sn	U	Zn
KSA 2	30	197	3,8	1300	129	31	79	322	724	4,0	2891
KSA 3	22	115	3,8	1204	105	29	108	284	591	3,1	2439
KSA 4	57	171	4,2	994	79	27	73	439	731	5,3	2800

Die für Klärschlämme charakteristischen sehr variablen Elementgehalte konnten auch für die unbehandelten Klärschlammaschen bestätigt werden. Für einige der analysierten Elemente wurden zum Teil deutlich unterschiedlichen Konzentrationen festgestellt. Besonders auffällig waren dabei die deutlich differierenden Ca-, Al- und Fe-Gehalte, die auf eine unterschiedliche Strategie bezüglich der P-Fällung hinweisen (siehe Kap. 2.3). Auch die Gehalte der Elemente As ($\text{KSA 4} < \text{KSA 2} < \text{KSA 3}$), Cu ($\text{KSA 4} < \text{KSA 2} = \text{KSA 3}$), Ni ($\text{KSA 4} = \text{KSA 2} < \text{KSA 3}$), Pb ($\text{KSA 3} < \text{KSA 2} < \text{KSA 4}$), S ($\text{KSA 4} < \text{KSA 2} < \text{KSA 3}$) und Zn ($\text{KSA 3} < \text{KSA 4} = \text{KSA 2}$) in den unbehandelten Aschen unterschieden sich teilweise deutlich (siehe auch Abb. 4.1 a-d und 4.3 a-j). Die Phosphorgehalte lagen dagegen mit 10 - 11% in allen 3 Aschen auf dem gleichen Niveau. Die Elementgehalte vor und nach einer 30-minütigen thermochemischen Behandlung bei 1000 °C im indirekt beheizten Drehrohrföfen sind in den Abbildungen 5 a-d sowie 6 a-i

dargestellt. Bei der Verwendung von KCl und CaCl_2 war eine signifikante Reduzierung des P-Gesamtgehaltes auf bis zu 8,5% zu beobachten. Die P-Gehalte der mit MgCl_2 behandelten Aschen lagen dagegen in allen Fällen auf dem Niveau der unbehandelten Klärschlammasche. Die Zugabe von MgCl_2 oder CaCl_2 führte, wie zu erwarten, zu einem deutlichen Konzentrationsanstieg von Magnesium bzw. Calcium in der behandelten Asche (Abb. 5 b und c). Der Schwefelgehalt wurde insbesondere für KSA 2 und KSA 3 durch die thermochemischen Behandlung so stark reduziert, dass sich die Gehalte vor und nach der Behandlung statistisch signifikant voneinander unterschieden (Abb. 5 d).

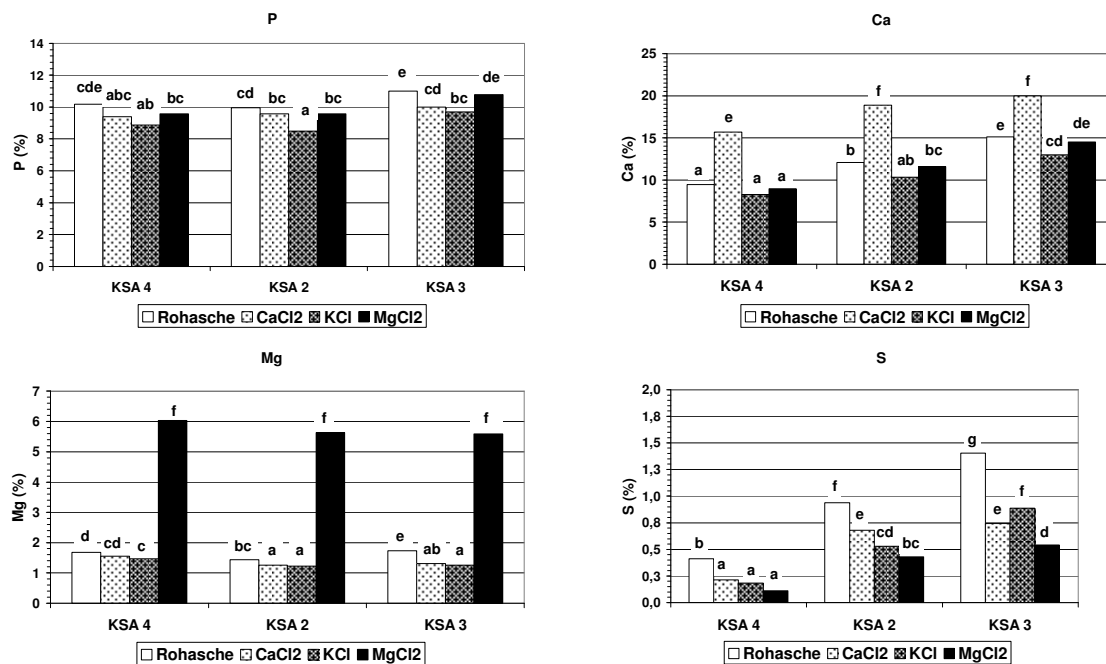


Abb. 4.1a-d: Nährstoffgehalte (KW) dreier unterschiedlicher Klärschlammaschen vor und nach der thermochemischen Behandlung mit drei verschiedenen Chlordonatoren
a b c d e f g: unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

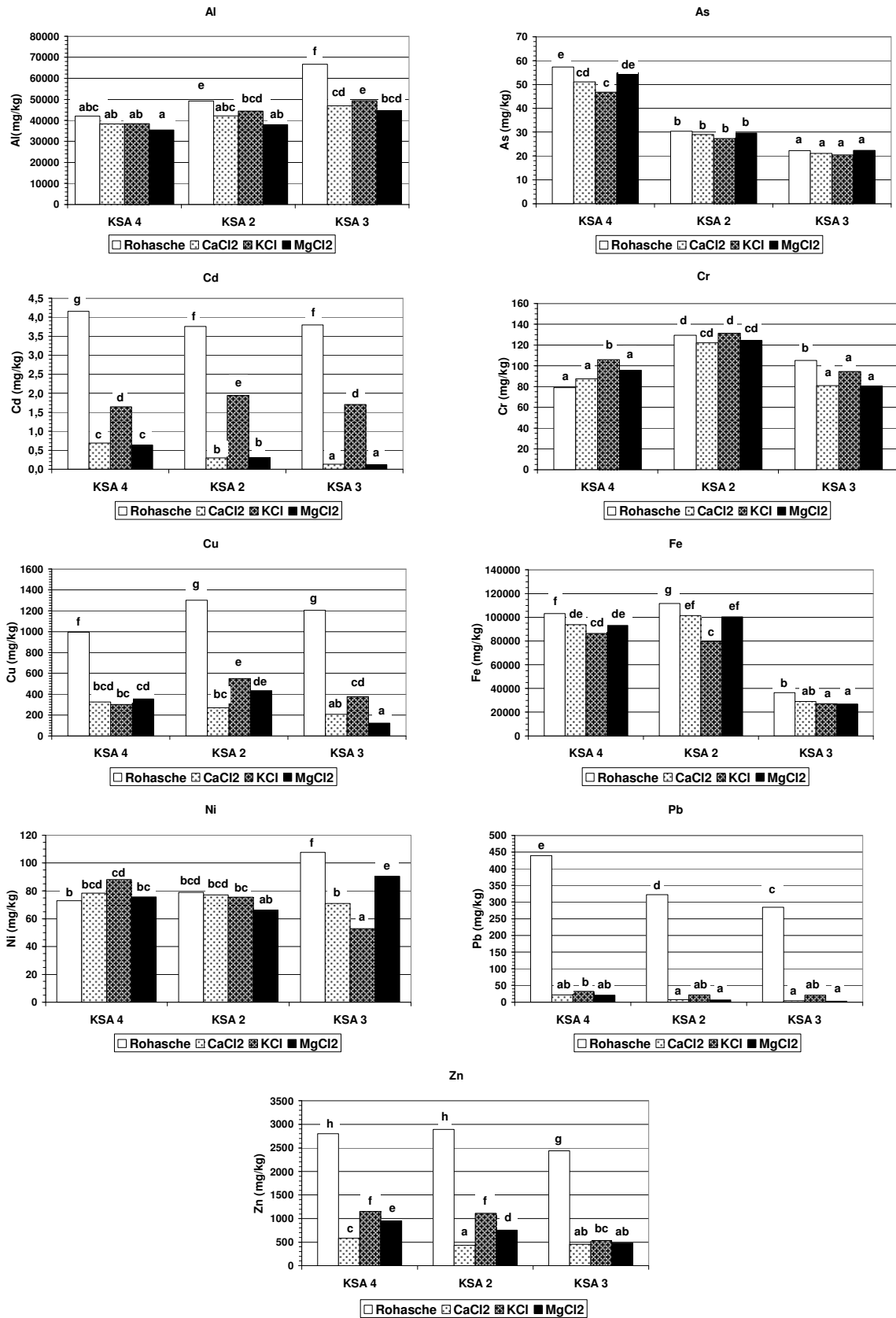


Abb. 4.2 a-i: Schwermetallgehalte (KW) dreier unterschiedlicher Klärschlammaschen vor und nach der thermochemischen Behandlung mit drei verschiedenen Chlordonatoren
a b c d e f g h: unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey($p < 0,05$))

Die Effektivität der thermochemischen Behandlung hinsichtlich der Schwermetallentfrachtung war je nach Element sehr unterschiedlich. Die Gehalte von Cadmium, Kupfer, Blei und Zink konnten teilweise um bis zu 90% abgesenkt werden (Abb. 6 c, e, h, i). Dabei war eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Chlordonator offensichtlich: Während die Verwendung von CaCl_2 und MgCl_2 in allen drei Aschen zu den niedrigsten Cd-Gehalten führten, erfolgte durch die thermochemische Behandlung mit KCl zwar auch ein deutlicher Rückgang der Cd-Konzentrationen, allerdings lagen die Endgehalte auf einem signifikant höheren Niveau. Tendenziell war auch für Cu und Zn eine weniger gute Entfrachtung infolge der Verwendung von KCl zu erkennen. Die Effektivität der Chlordonatoren kann in der Reihenfolge: $\text{KCl} < \text{CaCl}_2 < \text{MgCl}_2$ angeordnet werden. Für Al, As, Fe und Ni erfolgte, wenn überhaupt, nur eine leichte Entfrachtung durch die thermochemische Behandlung, d.h., dass Aschen mit niedrigen Ausgangsgehalten auch nach der Behandlung niedrigere Gehalte aufweisen als solche mit hohen.

Fazit: Die thermochemische Behandlung führte unter der Verwendung drei verschiedener Chlordonatoren zu einer signifikanten Schwermetallentfrachtung der Elemente Cd, Cu, Pb und Zn. In den meisten Fällen nahm die Effektivität der Behandlung in der Reihenfolge $\text{KCl} < \text{CaCl}_2 < \text{MgCl}_2$ zu. Die Gehalte von As, Al, Cr, Fe und Ni wurden nur geringfügig reduziert.

4.1.2 Untersuchung des Einflusses thermochemischer Behandlung auf die P-Löslichkeiten von drei Klärschlammaschen unterschiedlicher Herkunft

Um den Gehalt des pflanzenverfügbaren P in Mineraldüngern zu ermitteln und somit erste Hinweise auf die P-Düngewirkung zu bekommen, sind in der aktuellen Fassung der DüMV (Fassung vom 16.12.2008) und der EU-Verordnung über Düngemittel (2003) eine Vielzahl von Verfahren gelistet, die verschiedenen P-haltigen Düngertypen zugeordnet wurden (siehe auch Kapitel 2.2). Für thermochemisch behandelte Klärschlammaschen ist eine Bewertung durch die Löslichkeit in 2%iger Zitronensäure vorgegeben. Allerdings gilt es festzustellen, ob die Zitronensäure tatsächlich der beste Indikator für die P-Verfügbarkeit dieser Dünger ist, oder ob die Ergebnisse anderer Extraktionsmethoden besser mit dem Trockenmasseertrag und dem P-Entzug durch die Pflanze korrelieren. Daher wurden die P-Löslichkeiten mit den in Kapitel 3.2. genannten sechs verschiedenen Methoden ermittelt. Wie schon für die Schwermetallentfrachtung beobachtet werden konnte, hatte die thermochemische Behandlung der Klärschlammaschen auch auf die P-Löslichkeit in verschiedenen starken Extraktionsmitteln einen teilweise sehr deutlichen Einfluss (Abb. 4.3 a-f).

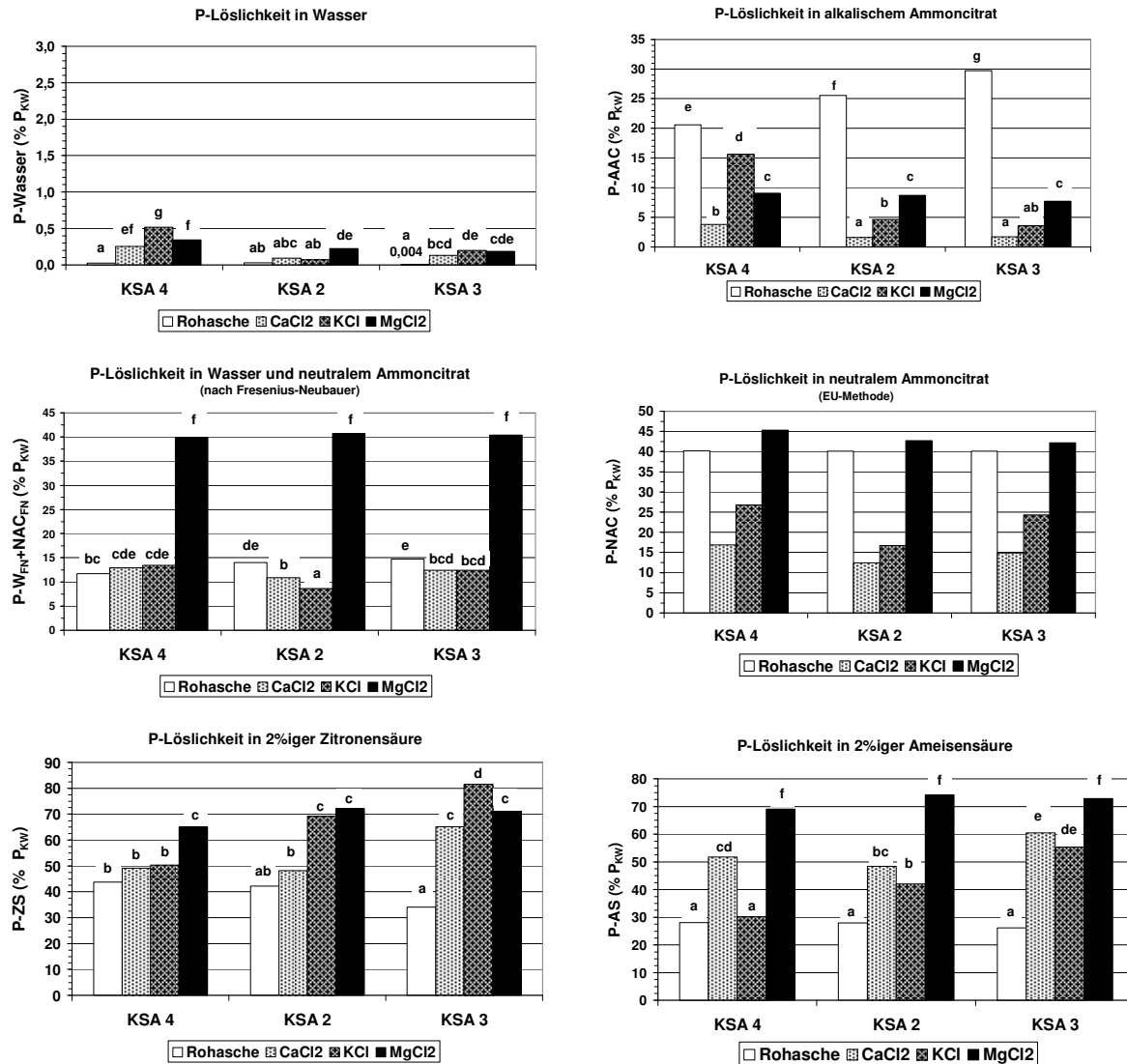


Abb. 4.3 a-f: P-Löslichkeiten (% von P_{KW}) in Klärschlammaschen vor und nach thermochemischer Behandlung in verschiedenen starken Extrakten
a b c d e f g: unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Bemerkung: Bestimmung der Löslichkeit in neutralem Ammoncitrat nach der EU-Methode erfolgte nur einfach, daher keine Varianzanalyse möglich!

Das in den Rohaschen enthaltene P war im Wasserextrakt praktisch nicht löslich ($< 0,05\%$ von P_{KW}). Die thermochemische Behandlung führte zwar statistisch gesehen zu signifikant höheren Werten, allerdings lagen diese alle deutlich unter 1%, was darauf hinweist, dass sich während des zweiten Verbrennungsschrittes nur vernachlässigbar geringe Mengen an wasserlöslichen P-Verbindungen bilden (Abb. 4.3 a). Auf die P-Löslichkeit in alkalischem Ammoniumcitrat hatte die thermochemische Behandlung offenbar einen negativen Einfluss: Während die relative P-Löslichkeit der unbehandelten Aschen in alkalischem Ammoncitrat bei 26% (KSA 2), 30% (KSA 3) und 21 % (KSA 4) lag, waren

infolge der Behandlung je nach verwendetem Chlordonator auf Werte deutlich geringere Löslichkeiten zu beobachten. Insbesondere die Zugabe von Ca in Form von CaCl_2 führte zur Bildung von in alkalischem Ammoncitrat schlecht löslichen P-Verbindungen. Nach der Behandlung lagen die Löslichkeiten bei 1,6; 1,7 und 3,8 % (CaCl_2), bei 4,6; 3,6 und 16 % (KCl) sowie bei 8,7; 7,7 und 6% (MgCl_2) (Abb. 4.3 b). Die P-Löslichkeit in Wasser und neutralem Ammoniumcitrat (sequentielle P-Extraktion nach Fresenius-Neubauer) zeigte einen sehr deutlichen Einfluss des verwendeten Chlordonators: während unter der Verwendung von CaCl_2 oder KCl keine Veränderung oder aber ein Rückgang beobachtet wurde, führte die Verwendung von MgCl_2 dagegen zu einem deutlichen Anstieg auf 40-41% (Abb. 4.3 c). Ohne vorangegangene Wasserextraktion zeigte sich nach der Verwendung von CaCl_2 und KCl im Vergleich zur Rohasche in allen Fällen auch ein signifikanter Rückgang der P-Löslichkeit in neutralem Ammoncitrat (nach EU-Verordnung); die Behandlung mit MgCl_2 hatte dagegen tendenziell einen positiven Einfluss. Offensichtlich liegen in der Rohasche P-Verbindungen vor, die durch die alleinige Extraktion mit neutralem Ammoncitrat gut löslich sind, durch die sequentielle Extraktion dagegen nicht. Dies deutet darauf hin, dass diese durch beiden Methoden nicht die gleichen P-Verbindungen gelöst werden (Abb. 4.3 d).

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe die mit dem Ziel durchgeführt wurde, weitere Hinweise auf die unterschiedlichen P-Löslichkeiten durch die sequentiellen Extraktion ($W_{\text{FN}} + \text{NAC}_{\text{FN}}$) und der „einfachen“ Extraktion mit neutralem Ammoncitrat (NAC_{EU}) zu bekommen, sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

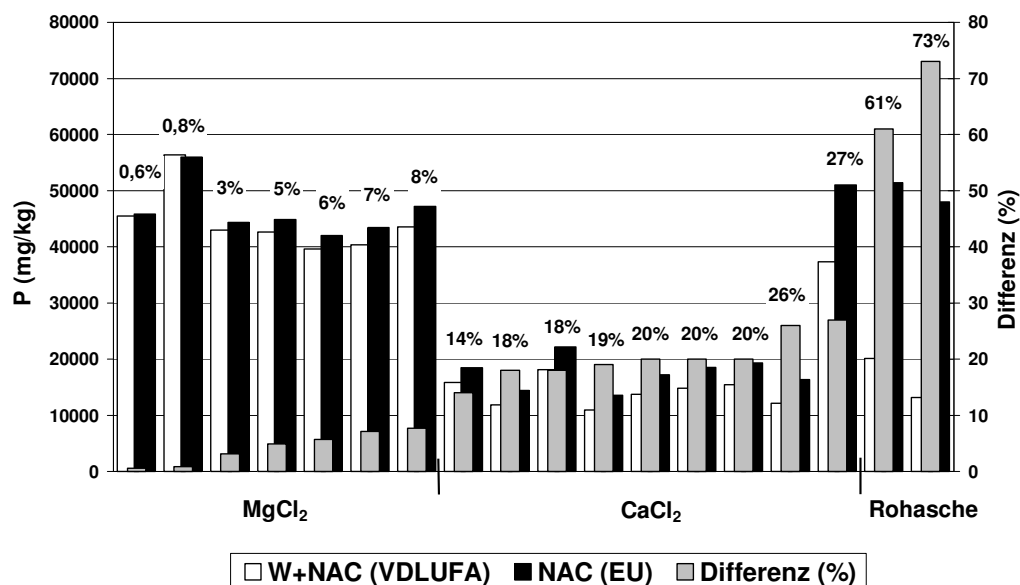


Abb. 4.4: Vergleich der P-Löslichkeiten in Wasser + neutralem Ammoncitrat (sequentielle Extraktion nach Fresenius-Neubauer) und neutralem Ammoncitrat (EU-Methode) (mg/kg) (Zahlen über den Säulen zeigen die relative Differenz zwischen den beiden Methoden)

Für diese Versuchsreihe wurden sowohl Rohaschen (KSA 1 und KSA 3), als auch mit MgCl_2 und CaCl_2 behandelte KSA 1 und KSA 3 untersucht. Dabei zeigten die Rohaschen mit Abstand die größten Unterschiede zwischen den beiden Methoden (61 und 73%). Wie schon in Abb. 4.3 c und d dargestellt, waren die P-Löslichkeiten der Rohaschen in neutralem Ammoncitrat (nach EU-Verordnung) verhältnismäßig hoch, die Werte für die sequentielle Extraktion in Wasser und neutralem Ammoncitrat (nach Fresenius-Neubauer) deutlich niedriger. Bezüglich der behandelten Aschen konnten für die MgCl_2 -Varianten (0,6-8%) deutlich geringere Unterschiede als für die CaCl_2 -Varianten (14-27%) beobachtet werden. Die P-Löslichkeit der mit MgCl_2 behandelten Aschen war in beiden Extrakten deutlich höher als die der CaCl_2 -Varianten. Es ist darüber hinaus ersichtlich, dass durch die Extraktion mit neutralem Ammoncitrat (nach EU-Verordnung) mehr P gelöst wird als durch eine sequentielle Extraktion. Die größten Unterschiede wurden für die Produkte gefunden, die eine nur geringe P-Löslichkeit in neutralem Ammoncitrat (nach EU-Verordnung) besitzen (mit CaCl_2 und KCl behandelte Aschen, sowie Rohaschen). Auf das Phänomen der teilweise deutlich unterschiedlichen Löslichkeiten in neutralem Ammoncitrat mit oder ohne vorangegangener Wasserextraktion wird im Diskussionsteil dieser Arbeit (Kap. 5.1.2) detailliert eingegangen. Die P-Löslichkeit in Zitronensäure zeigte für alle drei Chlordonatoren einen Anstieg infolge der thermochemischen Behandlung. Allerdings war der Anstieg bei der mit CaCl_2 und KCl behandelten KSA 4 statistisch nicht signifikant. Die P-Löslichkeit aller drei Aschen in Ameisensäure stieg durch die thermochemische Behandlung auf ein signifikant höheres Niveau an. Die Verwendung von MgCl_2 führte dabei zu den höchsten Löslichkeiten.

Fazit: Generell erfolgte durch eine thermochemische Behandlung unter der Verwendung von MgCl_2 , KCl und CaCl_2 ein Anstieg der P-Löslichkeiten in Wasser, Zitronensäure und Ameisensäure im Vergleich zur Rohasche. Allerdings war der Gehalt an wasserlöslichem P auch in behandelten Aschen derartig niedrig, dass angenommen werden kann, dass es durch den Behandlungsschritt nur zu einer vernachlässigbar geringen Bildung wasserlöslicher Phosphate kam. Die Löslichkeiten der KCl + CaCl_2 -Varianten in alkalischem und neutralem (ohne vorangegangene Wasserextraktion) Ammoncitrat wurde dagegen durch die thermochemische Behandlung negativ beeinflusst, während die der MgCl_2 -Varianten anstieg. Für die sequentielle Extraktion ($W_{\text{FN}} + \text{NAC}_{\text{FN}}$) war ebenfalls nur bei der Verwendung von MgCl_2 ein Anstieg der P-Löslichkeiten zu beobachten.

4.1.3 Elementgehalte der aschebasierten PK-Dünger, deren Ausgangsaschen und Kontrolldünger

Die im Gefäßversuch getesteten fünf aschebasierten PK-Dünger unterschieden sich hinsichtlich ihrer Ausgangsasche (KSA 2 oder KSA 3), des verwendeten Chlordonators (MgCl_2 oder CaCl_2) sowie, anders als die in 4.1.1 und 4.1.2 vorgestellten Aschen, dem Beheizungsprozess (elektrische Beheizung [ind] oder Gasfeuerung [dir] des Drehrohrofens). Die Klärschlammaschen wurden zusammen mit 150 g/kg des jeweiligen Chlordonators für 30 Minuten bei einer Temperatur von 1000 °C im Drehrohrföfen befeuert. Da die K-Gehalte thermochemisch behandelter Klärschlammaschen auf einem sehr niedrigen Niveau liegen, wurden KCl oder K_2SO_4 (aus der Biodieselherstellung) als K-Quelle verwendet, um die erwünschten K-Gehalte zu erzielen. Die Nährstoffgehalte der im Gefäßversuch 2006 verwendeten aschebasierten PK-Dünger, ihrer Ausgangsaschen sowie des Kontrolldüngers sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

Tab. 4.3: Nährstoffgehalte (%) der aschebasierten PK-Dünger, ihrer Ausgangsaschen sowie des Kontrolldüngers (PK)

Dünger	P (%)	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	S (%)
KSA 2 (Roh)	10	0,82 ³⁾	12	1,4	0,9
KSA 2 / MgCl_2 (ind) + KCl	4,9	24 ¹⁾	5,8	3,0	0,5
KSA 2/ CaCl_2 (ind) +KCl	4,7	25 ¹⁾	8,7	0,8	0,6
KSA 2/ CaCl_2 (dir) + KCl	4,5	22 ²⁾	11	0,7	0,3
KSA 2/ CaCl_2 (dir) + K_2SO_4	4,7	21 ²⁾	11	0,7	7,8
KSA 3 (Roh)	11	1,7 ³⁾	15	1,7	1,4
KSA 3/ MgCl_2 (ind) +KCl	5,4	25 ¹⁾	7,1	3,0	0,6
PK (Kontrolle)	3,7	17 ⁴⁾	13	2,6	5,1

¹⁾ K- Gehalte nach Analyse von Kemira

²⁾ K- Gehalte nach Deklaration AshDec

³⁾ K- Gehalte nach Adam et al., 2008a

⁴⁾ K-Gehalte nach Deklaration

Wie bereits in Kapitel 4.1.1 für die thermochemisch behandelten reinen Aschen festgestellt, war auch für die PK-Dünger je nach verwendetem Chlordonator deutlich höhere Ca- bzw. Mg-Gehalte zu verzeichnen. Die S-Gehalte in den aschebasierten Produkten waren aufgrund einer Entfrachtung während der thermochemischen Behandlung sehr niedrig, die Verwendung von K_2SO_4 als K-Quelle führte erwartungsgemäß zu einem deutlichen Anstieg der S-Gehalte. Der PK-Kontrolldünger wies eine deutlich höhere S-Konzentration auf als die aschebasierten

PK-Dünger. Die Schwermetallgehalte der aschebasierten PK-Dünger lagen in allen Fällen auf einem signifikant niedrigeren Niveau als die Gehalte der Ausgangsaschen (Abb. 4.5 a-i). Für die Elemente Cd, Cu, Pb, und Zn ist dies zum einen auf die thermochemische Behandlung und zum anderen auf einen Verdünnungseffekt durch die Beimischung von KCl bzw. K_2SO_4 zurückzuführen. Für Al, As, Cr, Fe und Ni, die infolge der Behandlung nicht oder nur in geringem Maße entfernt werden, sind die niedrigeren Gehalte alleine auf den Verdünnungseffekt zurückzuführen.

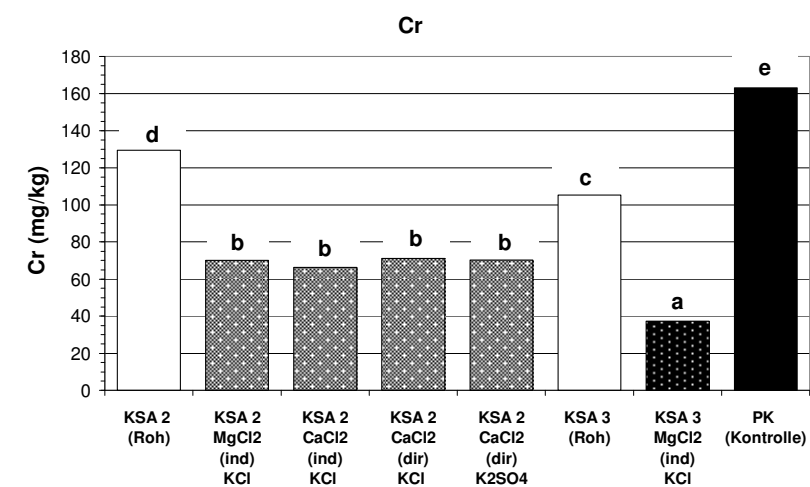
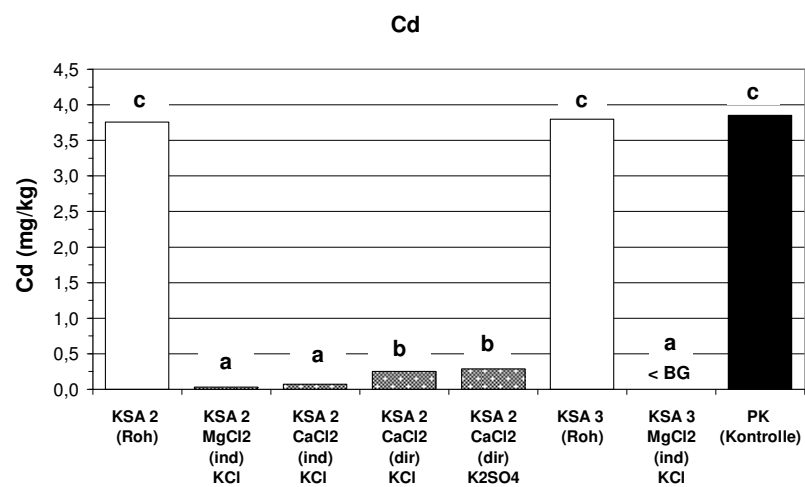
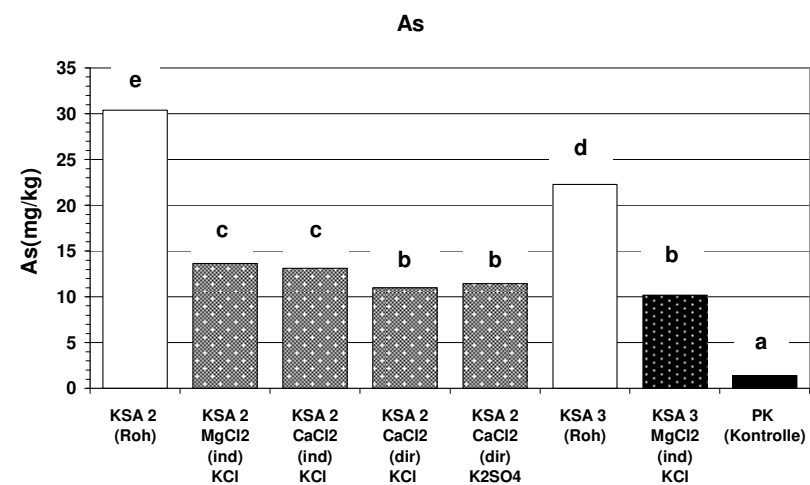
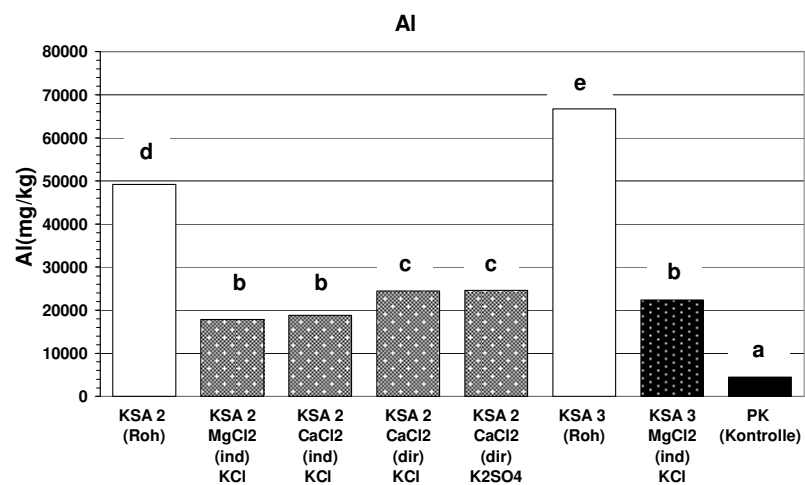


Abb. 4.5 a-d: Al-, As-, Cd- und Cr-Gehalte (mg/kg) der aschebasierten PK-Dünger und deren Ausgangsaschen sowie des Kontrolldüngers (PK)

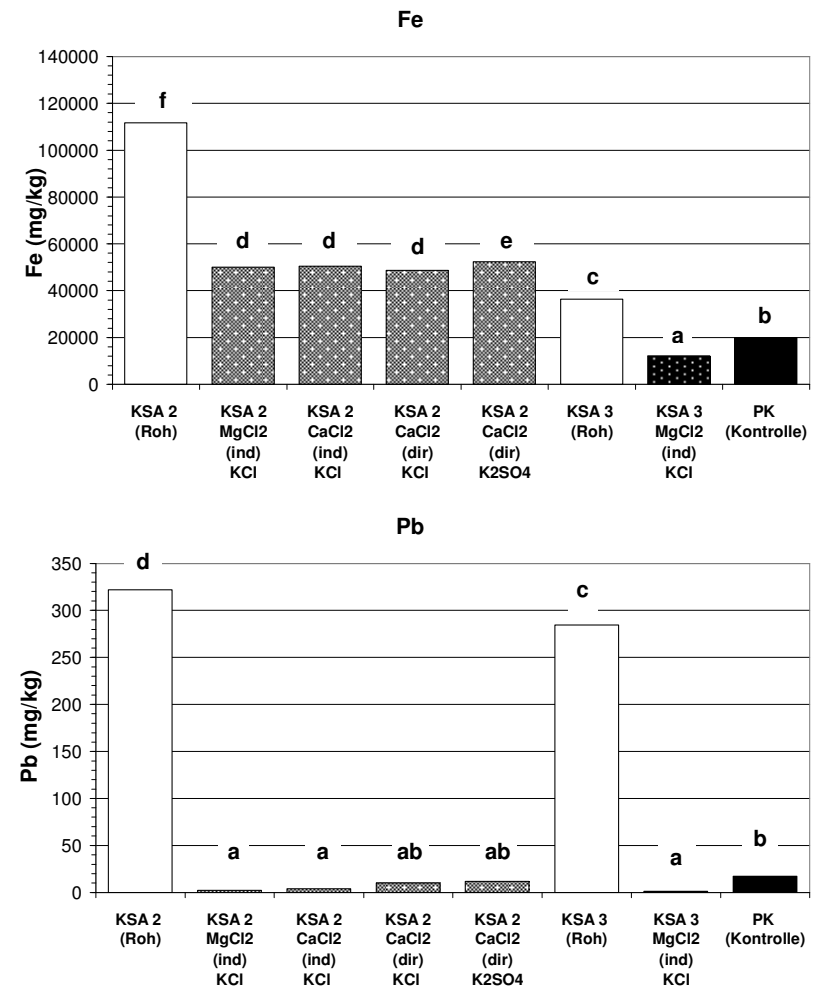
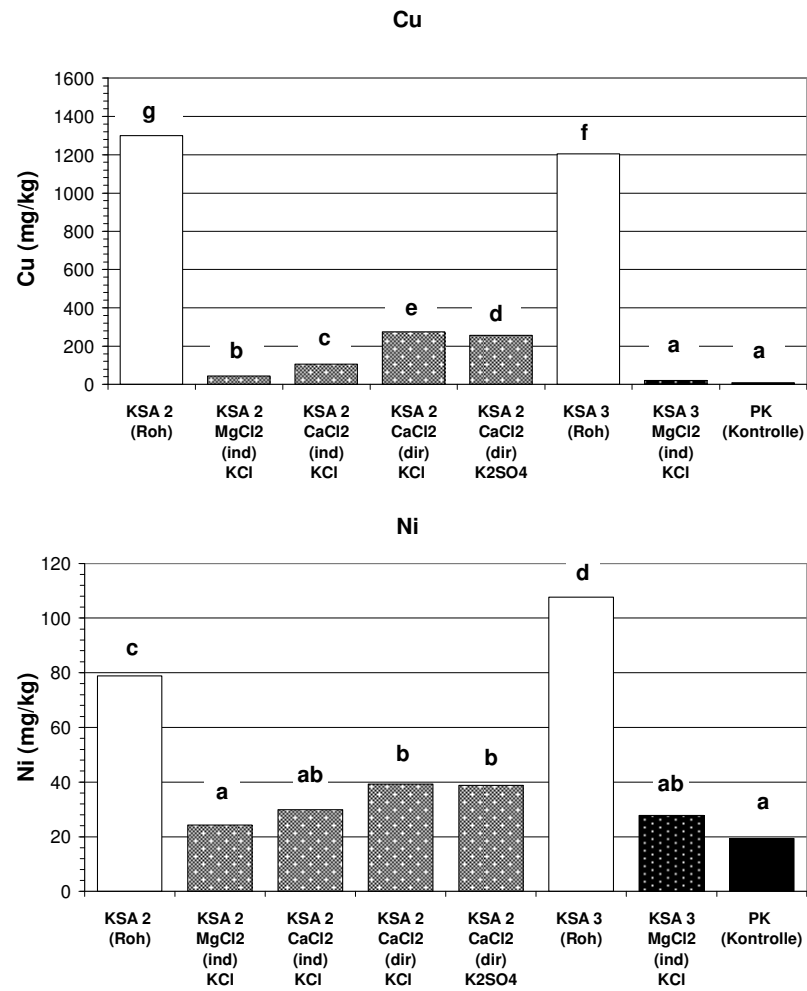


Abb. 4.5 e-h: Cu-, Fe-, Ni- und Pb-Gehalte (mg/kg) der aschebasierten PK-Dünger und deren Ausgangsaschen sowie des Kontrolldüngers (PK)

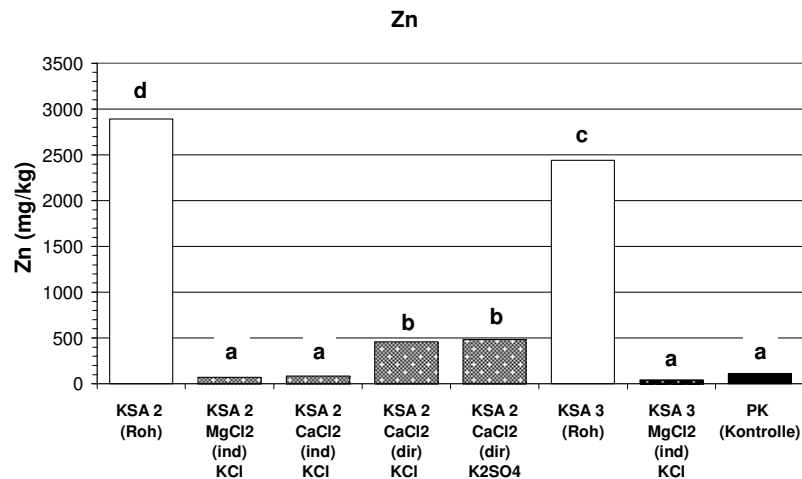


Abb. 4.5 i: Zn-Gehalte (mg/kg) der aschebasierten PK-Dünger und deren Ausgangsaschen sowie des Kontrolldüngers

Zwar waren die Schwermetallgehalte aller aschebasierten PK-Dünger deutlich niedriger als die ihrer Ausgangsaschen, dennoch konnten unter den aschebasierten Varianten Unterschiede festgestellt werden, die je nach Element mehr oder weniger deutlich auf die Parameter „Chlordonator“, „Ausgangsasche“ oder „Art der Beheizungstechnik“ zurückzuführen waren. Für die Elemente Aluminium, Kupfer und Zink waren in den aus indirekt beheizter Asche hergestellten PK-Düngern signifikant niedrigere Gehalte festzustellen als in den aus direkt beheizter Asche hergestellten Varianten. Für Aluminium und Zink zeigte sich darüber hinaus sehr deutlich, dass nur der Parameter „Beheizung“ den Gehalt beeinflusste: weder die unterschiedlichen Ausgangsgehalte der Rohaschen, noch die Verwendung verschiedener Chlordonatoren (CaCl_2 oder MgCl_2) führte zu signifikant unterschiedlichen Gehalten. In Hinblick auf Kupfer waren dagegen neben der Beheizungstechnik offensichtlich auch ein niedrigerer Elementgehalt in der Rohasche und die Verwendung von MgCl_2 für die niedrigeren Gehalte in aschebasierten PK-Düngern verantwortlich. Ein deutlicher Einfluss der Ausgangsgehalte der Rohasche auf die Gehalte der aschebasierten PK-Dünger war ebenfalls für die Elemente Arsen, Chrom und Eisen erkennbar. Für As führte neben dem Ausgangsgehalt auch die direkte Beheizung der Aschen zu statistisch niedrigeren Gehalten. Da die Varianten KSA 2/ CaCl_2 (dir) + K_2SO_4 im Vergleich zu KSA 2/ CaCl_2 (dir) + KCl aus der selben Charge der KSA 2 hergestellt wurden und die gleiche thermochemische Behandlung erfahren haben, sind ihre unterschiedlichen Kupfer- und Eisengehalte offenbar das Resultat der unterschiedlichen K-Quellen (KCl und K_2SO_4). Allerdings wurden die beiden K-Quellen vor ihrer Vermischung mit den thermochemisch behandelten Aschen nicht auf ihre Elementgehalte hin untersucht, so dass diese Annahme nicht bestätigt werden kann. Von der

mineralischen PK-Kontrolle unterschieden sich die aschebasierten Produkte durch deutlich höhere Al- und As-Gehalte auf der einen und andererseits durch deutlich niedrigere Cd- und Cr-Gehalte auf der anderen Seite.

Fazit: Die aus thermochemisch behandelten Klärschlammaschen hergestellten PK-Dünger wiesen ausnahmslos signifikant niedrigere Schwermetallgehalte auf als ihre Ausgangsaschen. Ein besonders starker Einfluss auf die Elementgehalte hatte die Beheizungstechnik, aber auch der Chlordonator oder die Elementgehalte der Ausgangsasche hatten auf einige Elementgehalte einen großen Einfluss.

4.1.4 P-Löslichkeiten der aschebasierten PK-Dünger, deren Ausgangsaschen und des Kontrolldüngers

Die P-Löslichkeit aschebasierter PK-Dünger in verschiedenen starken Extrakten zeigte erwartungsgemäß eine starke Abhängigkeit von der Wahl des verwendeten Chlordonators, darüber hinaus hatte auch die Art der Befeuerung des Drehrohrofens einen Einfluss auf die P-Löslichkeit (Tab. 4.4). Mit zunehmender Stärke des Extraktionsmittels waren ebenfalls steigende P-Löslichkeiten erkennbar. Die Löslichkeit in Wasser erhöhte sich durch die thermochemische Behandlung, allerdings zeigten auch die aus behandelten Aschen hergestellten PK-Dünger eine sehr niedrige Wasserlöslichkeit, die auf dem ebenfalls sehr niedrigen Niveau des konventionellen PK- Kontrolldüngers lag. Ein Rückgang der P-Löslichkeiten in alkalischem Ammoniumcitrat (Petermann) im Vergleich zu den Rohaschen war für die aschebasierten Varianten deutlich erkennbar. Die Aussagen aus Kapitel 4.1.2 bezüglich der P-Löslichkeit in alkalischem Ammoncitrat vor und nach der thermochemischen Behandlung können demnach auch für aschebasierte Mehrnährstoffdünger getätigt werden. Auch der Kontrolldünger zeigte niedrigere P-Löslichkeiten in alkalischem Ammoncitrat als die Rohaschen. Unter den aschebasierten Varianten waren unterschiedliche P-Löslichkeiten je nach verwendetem Chlordonator erkennbar: die aus mit CaCl_2 behandelte Asche hergestellten Varianten zeigten eine deutlich geringere P-Löslichkeit als jene, die aus mit MgCl_2 behandelte Asche hergestellt wurden. Eine bessere P-Löslichkeit nach der Behandlung mit MgCl_2 konnte auch für die sequentielle Extraktionsmethode mit Wasser und neutralem Ammoncitrat nach Fresenius/Neubauer festgestellt werden. Zwar lagen die Löslichkeiten der MgCl_2 -Varianten unter denen des Kontrolldüngers, im Vergleich zu den CaCl_2 -Varianten und zu ihren Rohaschen waren sie aber deutlich höher. Bei einer Extraktion in neutralem Ammoncitrat ohne vorangegangene Wasserextraktion, zeigten sich insbesondere

für die Rohaschen deutlich höhere Werte im Vergleich zur sequentiellen Extraktion (siehe dazu auch Kapitel 4.1.2).

In Zitronensäure waren die P-Löslichkeiten der aschebasierten PK-Dünger sowie der Kontrollvariante deutlich höher als die der Rohaschen. Unter den aschebasierten PK-Düngern war ein deutlicher Unterschied zwischen den mit direkt beheizter und indirekter Beheizung hergestellten Varianten zu erkennen. Während die P-Löslichkeiten in Zitronensäure nach einer indirekten Beheizung über 90% und somit auf dem Niveau des Kontrolldüngers lagen, waren für die unter direkter Beheizung hergestellten Varianten deutlich niedrigere Werte ($< 75\%$) messbar. Ähnlich zeigten sich die Ergebnisse der Ameisensäureextraktion: die Rohaschen besaßen eine deutlich niedrigere P-Löslichkeit als die daraus hergestellten aschebasierten PK-Dünger. Dabei zeigten die MgCl_2 -Varianten etwas höhere Werte als die CaCl_2 -Varianten, deren Löslichkeiten in Ameisensäure etwas über den Werten des PK-Kontrolldüngers lagen.

Fazit: Die P-Löslichkeit aschebasierter PK-Dünger ist mit Ausnahme von alkalischem und neutralem Ammoncitrat (nach EU-Verordnung) tendenziell höher als die Löslichkeit ihrer Ausgangsaschen. Die Verwendung von MgCl_2 als Chlordonator resultiert in z.T. deutlich höheren P-Löslichkeiten im Vergleich zur CaCl_2 -Verwendung. Die aus indirekter Beheizung stammenden CaCl_2 -Aschen zeichnen sich durch eine bessere Löslichkeit aus als die aus direkter Beheizung. Wie schon in Kapitel 4.1.2 beobachtet, besitzen die thermochemisch behandelten Varianten schlechtere P-Löslichkeiten in alkalischem und neutralem Ammoncitrat (nach EU-Verordnung) (Ausnahme: MgCl_2 -Varianten) als die entsprechenden Ausgangsaschen.

Tab. 4.4: P_{KW} -Gehalte (%) und P-Löslichkeiten (% von P_{KW}) der im Gefäßversuch eingesetzten aschebasierten PK-Dünger und deren Ausgangsaschen sowie des Kontrolldüngers

Dünger	P_{KW} (%)	P-Löslichkeit in Wasser (% von P_{KW})	P-Löslichkeit in alkalischem <i>Ammoncitrat</i> (% von P_{KW})	P-Löslichkeit in Wasser und neutralem <i>Ammoncitrat</i> (% von P_{KW})	P-Löslichkeit in neutralem <i>Ammoncitrat</i> (% von P_{KW})	P-Löslichkeit in <i>Zitronensäure</i> (% von P_{KW})	P-Löslichkeit in <i>Ameisensäure</i> (% von P_{KW})
KSA 2 (Rohasche)	10	0,03	26	14	40	42	28
(KSA 2/ $MgCl_2$ (ind) + KCl)	4,9	0,42	19	53	59	99	100
(KSA 2/ $CaCl_2$ (ind) + KCl)	4,7	0,34	7,7	24	32	93	95
(KSA 2/ $CaCl_2$ (dir) + KCl)	4,5	0,25	2,3	19	25	73	92
(KSA / $CaCl_2$ (dir) + K_2SO_4)	4,7	0,84	2,3	17	19	72	89
KSA 3 (Rohasche)	11	0,002	30	15	40	34	26
(KSA 3/ $MgCl_2$ (ind) + KCl)	5,4	0,47	17	44	53	99	100
PK (Kontrolle)	3,7	0,10	20	77	78	92	84

4.1.5 Elementgehalte der aschebasierten P-Dünger deren Ausgangsaschen und Kontrolldünger

Die im Gefäßversuch 2007 getesteten 8 aschebasierten reinen P-Dünger unterschieden sich in Bezug auf ihre Ausgangsasche (KSA 1 oder KSA 2), den bei der thermochemischen Behandlung beigemischten Chlordonator (MgCl_2 oder CaCl_2) sowie den Beheizungsprozess (elektrische Beheizung [ind] oder Gasfeuerung [dir] des Drehrohrofens). Die Klärschlammaschen wurden zusammen mit 150 g/kg des jeweiligen Chlordonators für 30 Minuten bei einer Temperatur von 1000 °C im Drehrohrföfen befeuert. Zwei mit CaCl_2 behandelte Varianten (KSA 2/ direkte und indirekte Beheizung behandelte) wurden zusätzlich nach der Behandlung mit 15 w-% einer 94%igen Schwefelsäure teilaufgeschlossen (Tab. 4.5).

Tab. 4.5: Nährstoffgehalte (%) der aschebasierten P-Dünger und deren Ausgangsaschen sowie des Kontrolldüngers (SSP)

Dünger	P (%)	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	S (%)
KSA 2 (Roh)	10	n.b.	16	1,3	1,8
KSA 2 / CaCl_2 (dir)	8,4	0,8	20	1,3	0,2
KSA 2 / CaCl_2 (ind)	7,2	0,3	21	1,1	1,5
KSA 2 / MgCl_2 (ind)	7,6	0,4	15	5,6	1,1
KSA 2 / CaCl_2 (dir)+ H_2SO_4	7,0	0,3	16	0,7	4,0
KSA 2 / CaCl_2 (ind)+ H_2SO_4	6,5	0,3	18	1,0	5,3
KSA 1 (Roh)	8,6	0,5	12	0,8	0,5
KSA 1 / CaCl_2 (dir)	7,9	0,4	17	0,8	0,02
KSA 1 / CaCl_2 (ind)	7,0	0,4	16	0,7	0,3
KSA 1 / MgCl_2 (ind)	7,4	0,2	11	4,6	0,04
SSP (Kontrolle)	12	n.b.	23	0,2	11

+ H_2SO_4 : teilaufgeschlossen (Zugabe von 15 w-% einer 94%igen Schwefelsäure)

Wie schon in den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.3 festgestellt wurde, hatte auch für die im Gefäßversuch getesteten reinen P-Dünger der verwendete Chlordonator maßgeblichen Einfluss auf die Ca- und Mg-Gehalte. Der Schwefelgehalt der teilaufgeschlossenen Varianten lag infolge der Verwendung von Schwefelsäure deutlich über den Gehalten der entsprechenden, nicht aufgeschlossenen Varianten. Die deutlich höheren S-Gehalte der im indirekt befeuerten Drehrohrföfen behandelten CaCl_2 -Varianten deuteten darauf hin, dass durch den direkten Beheizungsprozess eine stärkere Entfrachtung von S erfolgte.

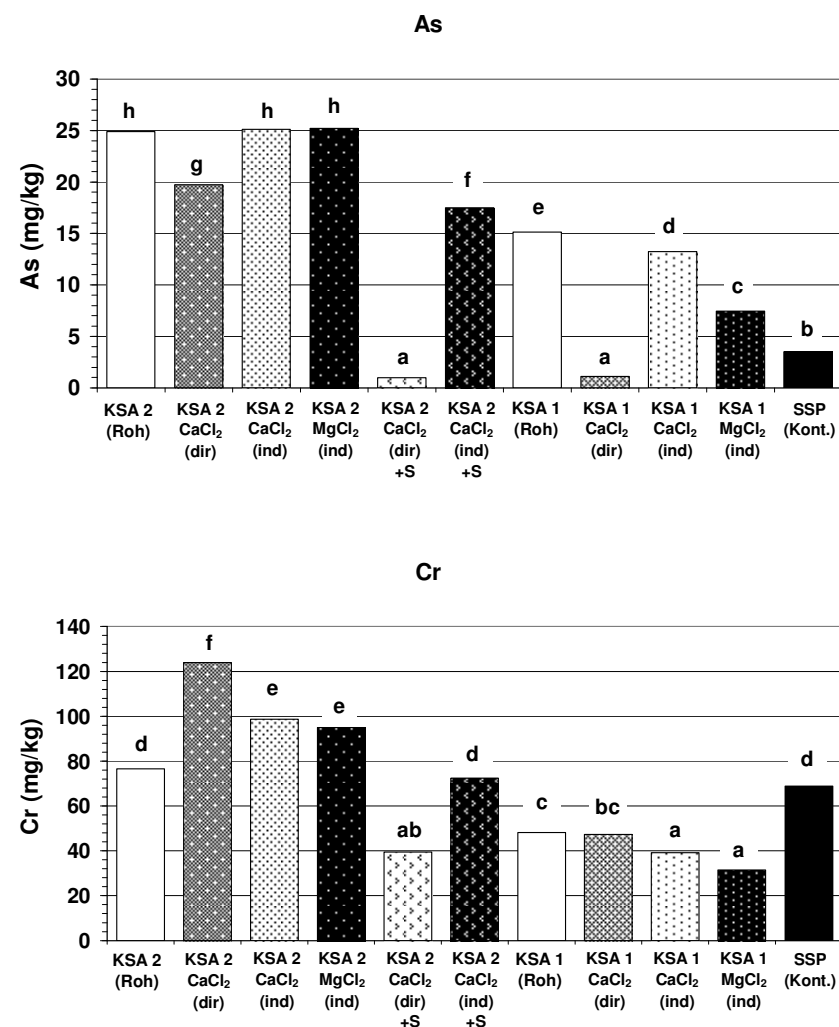
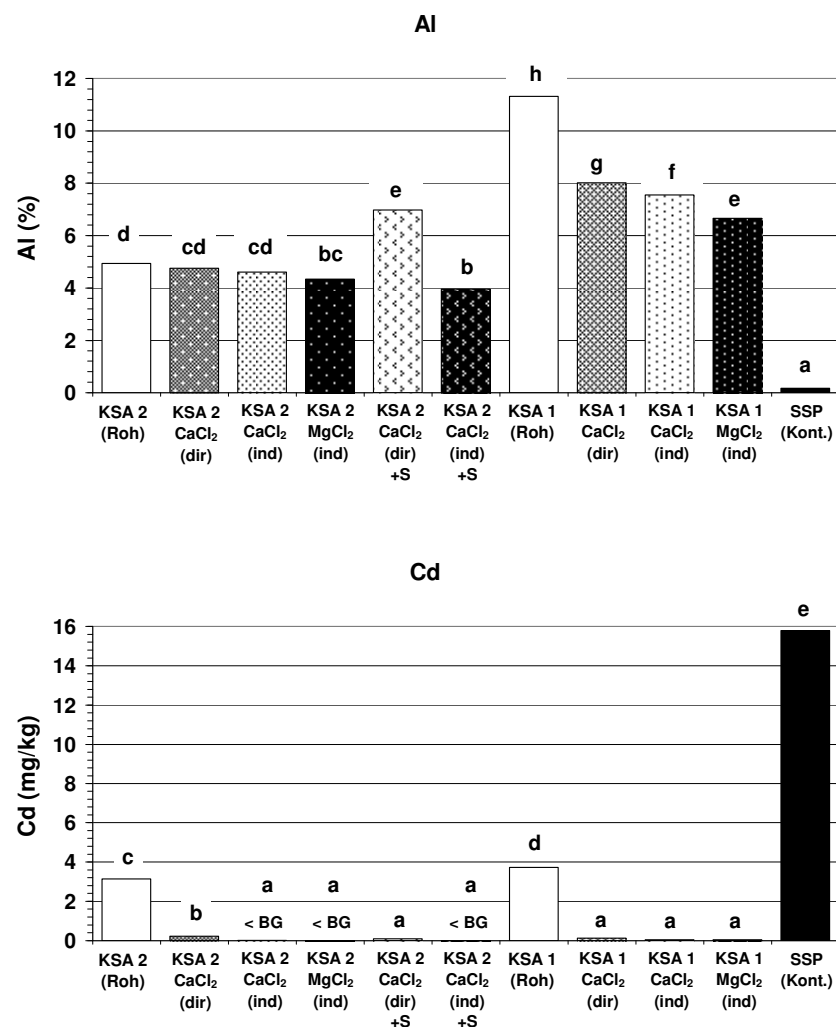


Abb. 4.6 a-d: Al-, As-, Cd- und Cr-Gehalte (Al: %; restliche Elemente: mg/kg) der aschebasierten Dünger und deren Ausgangsaschen sowie des Kontrolldüngers (SSP) (BG Cd: 0,02 ppm)

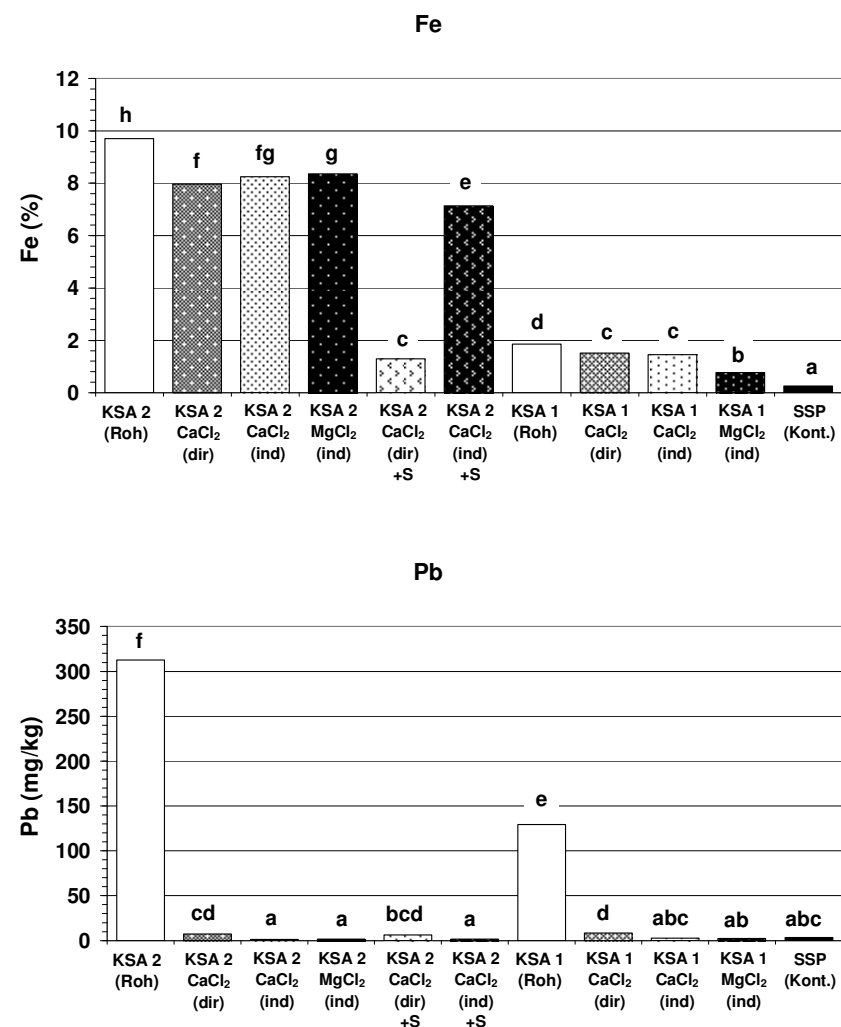
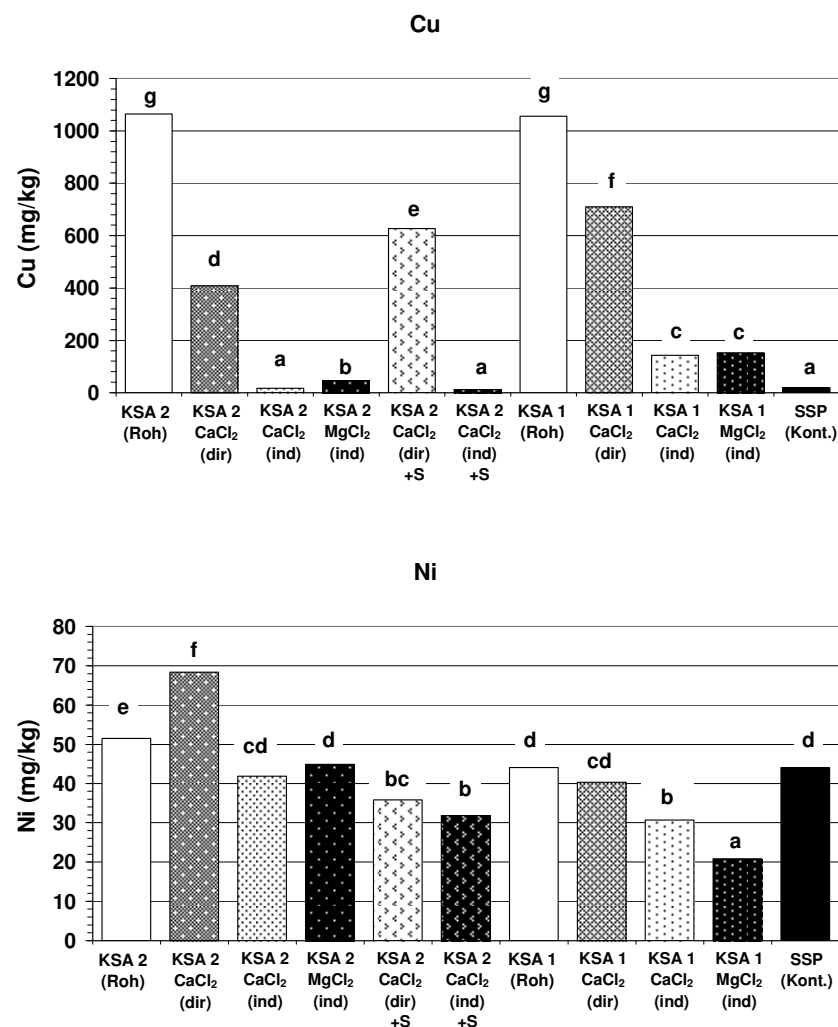


Abb. 4.6 e-h: Cu-, Fe-, Ni- und Pb-Gehalte (Fe: %; restliche Elemente: mg/kg) der aschebasierten P-Dünger und deren Ausgangsaschen sowie des Kontrolldüngers (SSP)

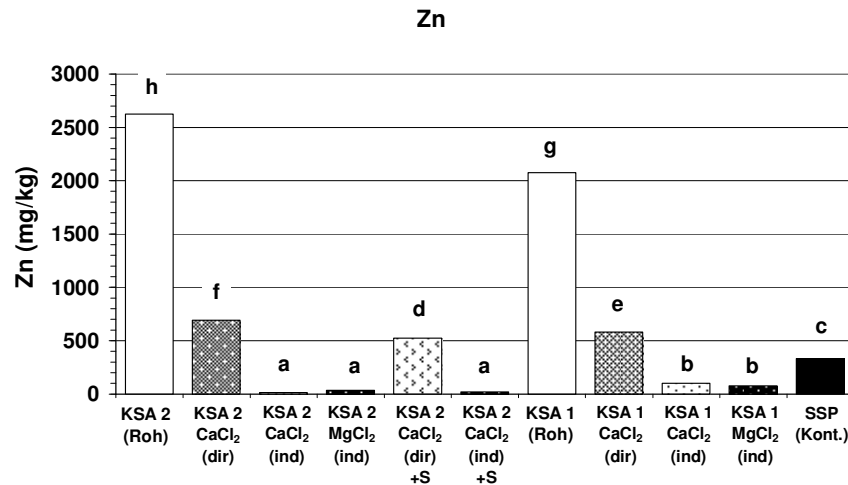


Abb. 4.6 i: Zn-Gehalte (mg/kg) der aschebasierten P-Dünger, Ausgangsaschen sowie des Kontrolldüngers

Einige der untersuchten Schwermetalle lagen in den aschebasierten P-Düngern je nach Ausgangsasche, Chlordonator und Beheizungstechnik in teilweise deutlich unterschiedlichen Konzentrationen vor (Abb. 4.6 a-i). So waren die Al- und Fe-Gehalte offensichtlich auf die Fällungsstrategie des Ursprungsklärslammes zurückzuführen. Da KSA 1 die Asche eines durch Aluminiumfällung gewonnenen Klärschlammes ist, zeichneten sich die aus dieser Rohasche hergestellten thermochemischen Produkte im Vergleich zu den KSA 2-Varianten (Ausnahme: KSA 2/CaCl₂ (dir) +S) durch deutlich höhere Al-Gehalte aus. Ebenso sind die im Vergleich deutlich höheren Fe-Gehalte der aus KSA 2 hergestellten Produkte (Ausnahme: KSA 2/CaCl₂ (ind) +S) zu erklären: die Rohasche stammte aus der Verbrennung eines eisengefällten Klärschlammes. Sowohl die Al- als auch die Fe-Gehalte der SSP-Kontrolle lagen in allen Fällen deutlich unter den Gehalten der aschebasierten Produkte. Auch die As- und Cr-Gehalte zeigten eine deutliche Abhängigkeit von der Ausgangsasche: es konnten deutlich höhere Konzentrationen dieses Elementes in aus KSA 2 hergestellten Produkten im Vergleich zu jenen die KSA 1 hergestellten waren ermittelt werden (Ausnahme: KSA 2/CaCl₂ (ind) +S)). Der Cr-Gehalt des mineralischen Kontrolldüngers lag zwischen den Werten der thermochemisch behandelten KSA 1- und KSA 2-Varianten. Der As-Gehalt des SSP war dagegen fast ausschließlich niedriger als die der aschebasierten Produkte. Ein signifikanter Einfluss der Beheizungstechnik war für die Elemente Cu, Pb, Zn und auch Ni zu erkennen: die Gehalte der indirekt beheizten Varianten lagen auf einem deutlich niedrigen Niveau als jene der direkt beheizten Varianten. Die Cd-Gehalte der aschebasierten Varianten

und auch die der Rohaschen lagen auf einem signifikant niedrigeren Niveau als jene der SSP-Variante.

Fazit: Die Schwermetallgehalte der behandelten Klärschlammaschen zeigen insbesondere für die Elemente Al, As, Cr und Fe eine starke Abhängigkeit von ihrer Ausgangsasche, während die Cu-, Ni-, Pb- und Zn-Gehalte dagegen stark von der Beheizungstechnik abhängig sind. Nach dem direkten Beheizungsschritt liegen diese Elemente in deutlich höheren Konzentrationen vor als nach einer indirekten Beheizung. Im Vergleich zur SSP-Kontrolle sind, unabhängig von der verwendeten Ausgangsasche, insbesondere die Fe- und Al-Gehalte der behandelten Aschen auf einem deutlich höheren Niveau. Für die restlichen Gehalte, mit Ausnahme des Cadmiums, lässt sich diesbezüglich keine eindeutige Aussage treffen. Für das Element Cadmium sind die Konzentrationen der aschebasierten Produkte erwartungsgemäß auf einem deutlich niedrigeren Niveau als die des mineralischen Kontrolldüngers.

4.1.6 P-Löslichkeiten der aschebasierten P-Dünger, deren Ausgangsaschen und des Kontrolldüngers

Die relative Wasserlöslichkeit der aschebasierten P-Dünger ohne nachträglichen Teilaufschluss war im Gegensatz zum sehr gut löslichen Kontrolldünger nur sehr gering und lag unter 0,5% von P_{KW} (Tab. 4.6). Ein nachträglicher Teilaufschluss der thermochemisch behandelten Aschen durch Zugabe von 15 w-% einer 94%igen Schwefelsäure führte zu einem deutlichen Anstieg der Wasserlöslichkeit auf 25 (direkt beheizte Asche) bzw. 34% (indirekt beheizte Asche) von P_{KW} . Nach dem Teilaufschluss zeigte die im indirekten Beheizungsverfahren Drehrohrofen hergestellte Asche höhere P-Löslichkeiten als die im direkt beheizten Drehrohrofen hergestellte Asche. Das Phänomen einer besseren P-Löslichkeit der im indirekten Beheizungsverfahren hergestellten Aschen ließ sich mehr oder weniger deutlich bei allen aschebasierten Produkten in allen verwendeten Extrakten beobachten. Ebenso führte die Verwendung von $MgCl_2$ als Chlordonator im Vergleich zu $CaCl_2$ zu deutlich höheren P-Löslichkeiten in allen Extrakten. In weniger starken Extrakten (alkalisches Ammoncitrat und sequentielle Extraktion in Wasser und neutralem Ammoncitrat) lagen die der aschebasierten Produkte deutlich unter jenen des Kontrolldüngers. Hinsichtlich ihrer P-Löslichkeit in Zitronen- und Ameisensäure konnten insbesondere für die mit $MgCl_2$ behandelten aber auch für die indirekt beheizten $CaCl_2$ -Aschen Löslichkeiten ermittelt werden, die mit denen des Kontrolldüngers vergleichbar waren.

Tab. 4.6: P_{KW}-Gehalte (%) und P-Löslichkeiten (% von P_{KW}) der aschebasierten P-Dünger und deren Ausgangsaschen sowie des Kontrolldüngers

Dünger	P _{KW} (%)	P- Löslichkeit in Wasser (% von P _{KW})	P-Löslichkeit in <i>alkalischem</i> <i>Ammoncitrat</i> (% von P _{KW})	P-Löslichkeit in <i>Wasser und</i> <i>neutralem</i> <i>Ammoncitrat</i> (% von P _{KW})	P-Löslichkeit in <i>neutralem</i> <i>Ammoncitrat</i> (% von P _{KW})	P-Löslichkeit in <i>Zitronensäure</i> (% von P _{KW})	P-Löslichkeit in <i>Ameisensäure</i> (% von P _{KW})
KSA 2 (Rohasche)	10	0,03	26	14	40	42	28
P (KSA 2/CaCl ₂ (dir))	8,4	0,10	1,9	15	16	67	51
P (KSA 2/MgCl ₂ (ind))	7,6	0,07	7,1	29	28	92	84
P (KSA 2/CaCl ₂ (ind))	7,2	0,04	0,39	16	13	90	82
P (KSA 2/CaCl ₂ (dir)+ H ₂ SO ₄)	7,0	25	26	40	27	88	75
P (KSA 2/CaCl ₂ (ind)+ H ₂ SO ₄)	6,5	34	40	45	37	100	78
KSA 1 (Rohasche)	8,6	>0,001	43	15	19	30	31
P (KSA 1/CaCl ₂ (dir))	7,9	0,27	2,4	14	16	72	46
P (KSA 1/CaCl ₂ (ind))	7,0	0,07	7,4	17	19	81	64
P (KSA 1/MgCl ₂ (ind))	7,4	0,49	13	43	47	96	77
SSP (Kontrolle)	12	78	82	84	84	87	86

+H₂SO₄: teilaufgeschlossen (Zugabe von 15 w-% einer 94%igen Schwefelsäure)

Fazit: Aschebasierte P-Dünger sind praktisch nicht in Wasser löslich. Mittels eines Teilaufschlusses mit Schwefelsäure kann eine deutliche Erhöhung der Wasserlöslichkeit auf bis zu 34% erreicht werden. Die schon in früheren Versuchen ermittelte bessere Löslichkeiten nach der Verwendung von MgCl_2 als Chlordonator sowie nach der indirekten Beheizung konnte für die 2007 verwendeten Produkte bestätigt werden.

4.2 Ergebnisse der Gefäßversuche zur Düngewirkung (Trockenmasseertrag, P-Entzüge und verfügbarer P-Gehalt) thermochemisch behandelter Klärschlammaschen

4.2.1 Trockenmasseerträge: Versuch mit aschebasierten PK- (Mais) und P-Düngern (Mais und Winterweizen)

Im Gefäßversuch 2006 lagen nach einer Vegetationsdauer von 8 Wochen die Trockenmasseerträge aller aschebasierten PK-Dünger auf dem gleichen Niveau wie jene der mit Thomaskali gedüngten Variante und unterschieden sich gleichzeitig signifikant von dem Ertrag der P-Nullvariante (Abb. 4.7). Tendenziell erzielten die unter der Verwendung von MgCl_2 thermochemisch behandelten Aschen höhere Erträge als die mit CaCl_2 behandelten Aschen. Wenngleich die Unterschiede nicht signifikant waren, erlangte die mit MgCl_2 behandelte, eisenarme Asche den höchsten Ertrag unter allen verglichenen Düngervarianten inklusive des kommerziellen PK-Kontrolldüngers.

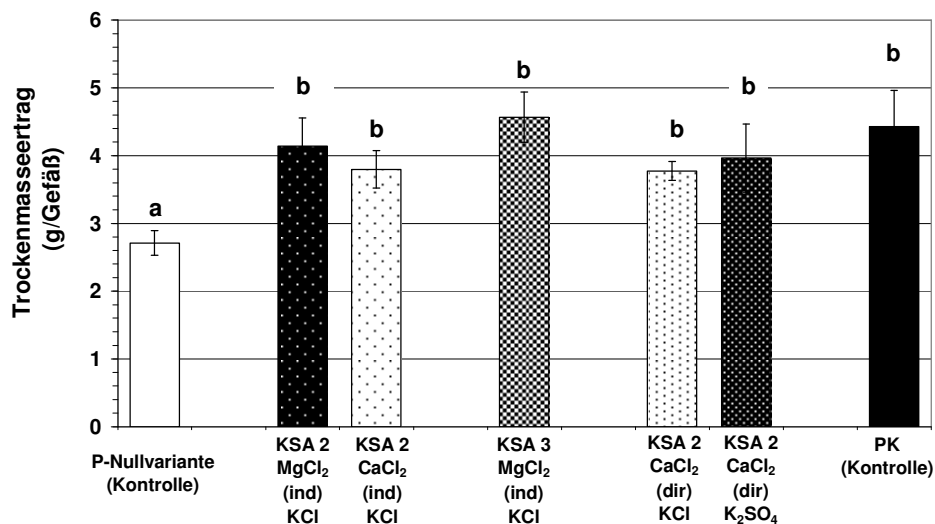


Abb. 4.7: Trockenmasseerträge (Mais) P-Stufe 50 mg P pro Gefäß
(Versuch mit aschebasierten PK-Düngern)

a b: Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Da der Vegetationsversuch des Jahres 2007 in 3 P-Stufen (250-500-750) angesetzt wurde, konnte, anders als im Versuch des Jahres 2006, ermittelt werden, wie sich die Düngewirkung

der thermochemischen Klärschlammaschen und den Kontrolldüngers mit steigender P-Stufe entwickelt. Im Vergleich zum Ertrag der P-Nullvariante zeigten die gedüngten Varianten nach einer Vegetationsdauer von 10 Wochen für Mais tendenziell die stärkste Trockenmasseertragssteigerung zur P-Stufe 500, während mit einem weiteren Anstieg der P-Gabe zur P-Stufe 750 eine Tendenz stagnierender oder rückgängiger Erträge zu beobachten war. Ausnahmen bildeten die unter direkter Beheizung produzierten CaCl_2 -Dünger, die erst von P-Stufe 500 nach Stufe 750 den stärksten Trockenmasseertrag zeigten, und das Superphosphat, dessen Ertrag steigender P-Stufe kontinuierlich anstieg (Abb. 4.8).

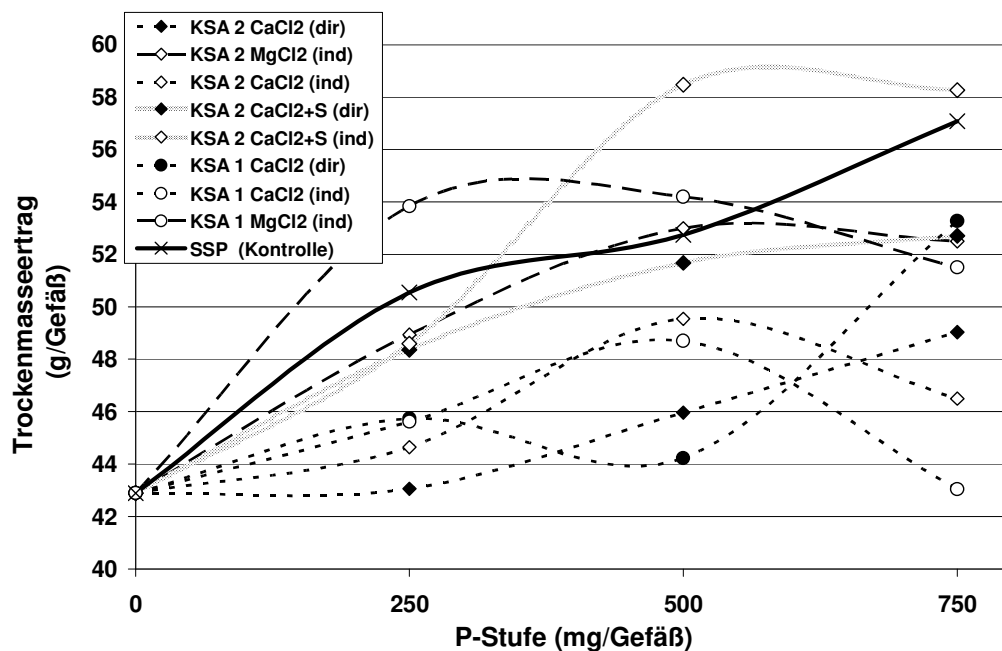


Abb. 4.8: Trockenmasseerträge (Mais) (g/Gefäß) (alle P-Stufen) nach 10 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

Bei einer genaueren Betrachtung der als annähernd optimal anzusehenden P-Stufe 500 zeigte sich, dass durch eine Behandlung mit MgCl_2 oder einen nachträglichen Teilaufschluss ein Trockenmasseertrag erreicht wurde, der sich auf der einen Seite nicht signifikant von jenem des gut wasserlöslichen Kontrolldüngers (Superphosphat) unterschied und auf der anderen Seite signifikant höher als der Ertrag der P-Nullvariante war. Die Trockenmasseerträge der mit CaCl_2 behandelten und nicht nachträglich aufgeschlossenen Produkte unterschieden sich dagegen nicht signifikant von dem der P-Nullvariante (Abb. 4.9). Des weiteren führte die indirekte Beheizungstechnik offenbar zu höheren, aber nicht signifikant unterschiedlichen Trockenmasseerträgen als die direkte Beheizungstechnik.

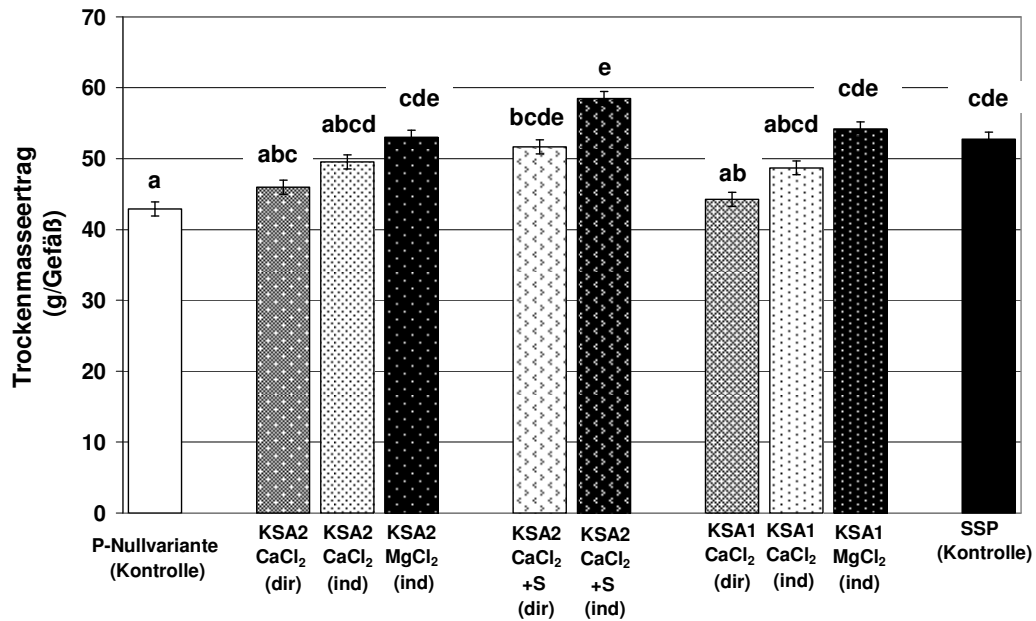


Abb. 4.9: Trockenmasseerträge (Mais) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 10 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

a b c d e: Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Zusätzlich zu dem Vegetationsversuch mit Mais wurde im Jahr 2007 ebenfalls ein Versuch mit zwei Winterweizensorten (Disponent und Monopol) angesetzt. In diesem Versuch wurden vier der acht aschebasierten P-Dünger, die auch im Versuch mit Mais getestet wurden, verwendet (siehe dazu auch Kap. 3.3.2). Hauptfrage dieses Versuches war es zu ermitteln, ob die zwei verschiedenen Sorten unterschiedliche Ergebnisse bezüglich ihres Trockenmasseertrages sowie ihrer P- und Schwermetallaufnahme aufweisen. Nach gleicher Vegetationsdauer konnten eindeutig höhere Trockenmasseerträge für die Sorte Monopol ermittelt werden (Abb.4.10). Die Unterschiede der Varianten KSA2/CaCl₂+H₂SO₄, KSA1/CaCl₂, KSA1/MgCl₂ und der SSP-Kontrolle lagen dabei auf einem statistisch signifikanten Niveau. Eben diese Varianten zeigten auch im Vergleich zur P-Nullvariante statistisch signifikant höhere Erträge, während die Sorte „Disponent“ nur bei Gabe des mineralischen Kontrolldüngers höhere Erträge als die P-Nullvariante erzielte. Darüber hinaus konnte der bereits im Versuch mit Mais ermittelte erhöhte Trockenmasseertrag infolge der Düngung mit MgCl₂-Varianten sowie der nachträglich teilaufgeschlossenen Variante bestätigt werden.

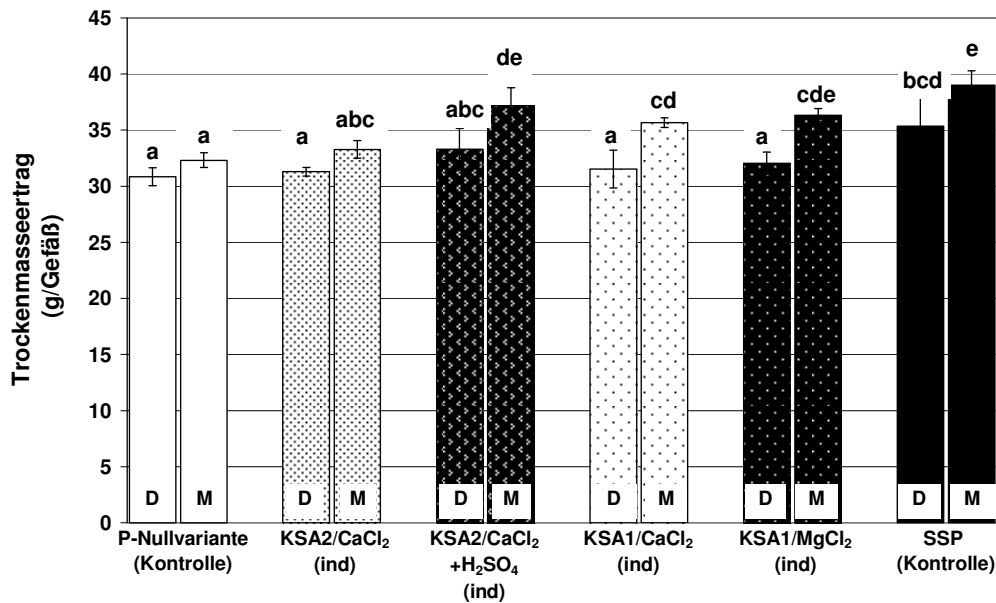


Abb. 4.10: Trockenmasseerträge (Winterweizen) (g/Gefäß) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

a b c d e: Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

D= Disponent

M= Monopol

Fazit: Durch die Düngung mit aschebasierten PK-Düngern werden durch alle gedüngten Varianten von Mais Trockenmasseerträge erreicht, die im Vergleich zu jenem der P-Nullvariante auf einem signifikant höherem Niveau liegen. Des weiteren liegen die Trockenmasseerträge auf dem Niveau des konventionellen PK-Kontrolldüngers. Der verwendete Chlordonator, verschiedene Beheizungspraktiken und Ausgangsaschen hatten keinen statistisch signifikanten Einfluss auf den Trockenmasseertrag, allerdings zeigten die MgCl₂-Varianten tendenziell einen höheren Ertrag als die CaCl₂-Varianten. Bezüglich der reinen P-Aschen führt die Düngung mit MgCl₂-Varianten tendenziell zu höheren Trockenmasseerträgen im Vergleich zu jenen der CaCl₂-Varianten. Allerdings sind auch in diesem Versuch die Unterschiede in den meisten Fällen nicht signifikant. Die gleiche Aussage kann für die teilaufgeschlossenen Varianten getätigt werden. Des weiteren erzielten einzig eben diese Varianten (MgCl₂ und teilaufgeschlossen) Erträge auf dem Niveau der Kontrollvariante auf der einen Seite und auf einen signifikant höheren Niveau als die P-Nullvariante auf der anderen Seite. Von keiner der nicht aufgeschlossenen CaCl₂-Varianten konnte ein Trockenmasseertrag über dem Niveau der P-Nullvariante erzielt werden. Im Gefäßversuch mit zwei Winterweizensorten konnten signifikante Unterschiede je nach Sorte beobachtet werden: Während für die Sorte Disponent keine signifikante Trockenmasseertragssteigerung infolge der Düngung mit aschebasierten Produkten erfolgte,

erzielten für Monopol mit einer Ausnahme (KSA 2/CaCl₂ (dir)) alle gedüngten Varianten einen signifikant höheren Trockenmasseertrag als die P-Nullvariante. Tendenziell, allerdings nicht statistisch signifikant, zeigten auch in diesem Versuch die MgCl₂- sowie die teilaufgeschlossene CaCl₂-Variante höhere Trockenmasseerträge.

4.2.2 P-Entzüge: Versuch mit aschebasierten PK- (Mais) und P-Düngern (Mais und Winterweizen)

Im Gegensatz zu den Trockenmasseerträgen konnten im Versuch mit aschebasierten PK-Düngern zwischen den verschiedenen gedüngten Varianten signifikante Unterschiede bezüglich der P-Aufnahme in Abhängigkeit der verschiedenen Behandlungsparameter festgestellt werden (Abb.4.11). Eine vorangegangene thermochemische Behandlung mit CaCl₂ resultierte in einer statistisch signifikant niedrigeren P-Aufnahme als die Behandlung mit MgCl₂. Die P-Aufnahme des aschebasierten CaCl₂-Düngers mit K₂SO₄ überschritt dabei die Werte der P-Nullvariante nicht. Auf der anderen Seite zeigte die KSA 3/MgCl₂-Variante eine P-Aufnahme auf dem Niveau der PK-Kontrolle. Im Gegensatz zu dem verwendeten Chlordonator hatte die Art der Beheizung des Drehrohrofens offensichtlich keinen signifikanten Einfluss auf die P-Aufnahme durch die Versuchspflanzen.

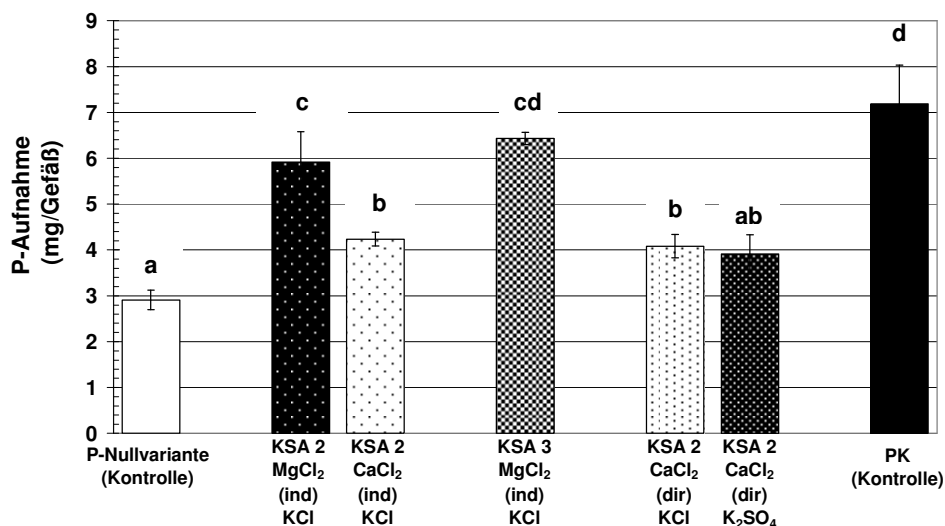


Abb. 4.11: P-Aufnahme (Mais) (P-Stufe 50 mg) P pro Gefäß
(Versuch mit aschebasierten PK-Düngern)

a b c d: Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Die P-Aufnahme der Maispflanzen im Versuch mit reinen P-Düngern nahm nach einer Vegetationsdauer von 10 Wochen für die Kontrollvariante, die MgCl₂-Varianten und die teilaufgeschlossenen Varianten mit steigender P-Gabe zu, allerdings lag die P-Aufnahme der

SSP-Kontrollvariante insbesondere bei P-Stufe 500 und 750 auf einem deutlich höheren Niveau. Die P-Aufnahme der CaCl_2 -Varianten zeigte dagegen keine sichtbare Reaktion auf steigende P-Gaben (Abb. 4.12).

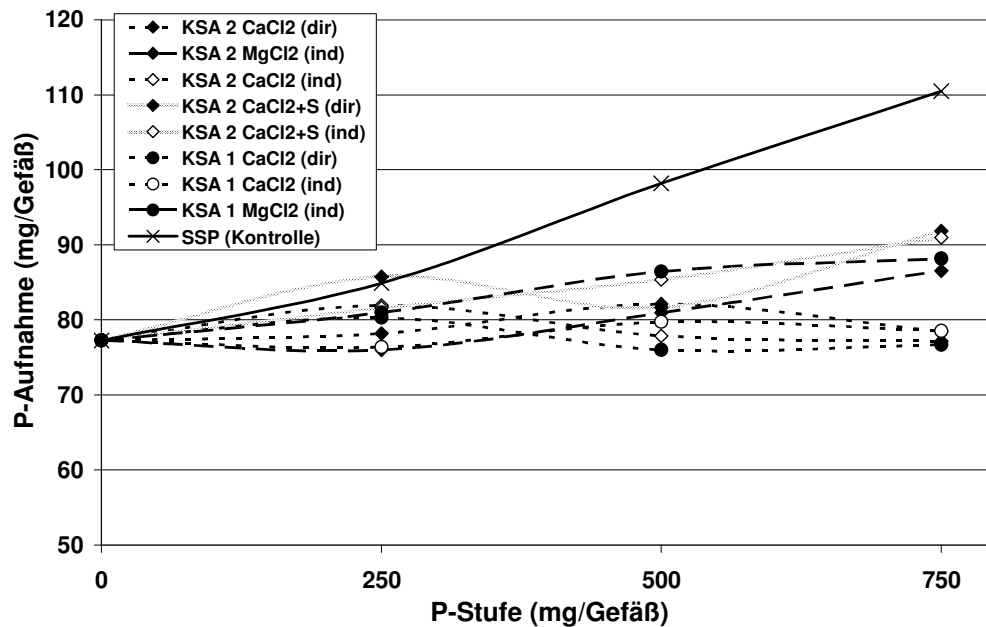


Abb. 4.12: P-Aufnahme (Mais) (mg/Gefäß) (alle P-Stufen) nach 10 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

Zwar konnte für die Varianten KSA 2/ CaCl_2 (ind)+S sowie KSA 1/ MgCl_2 (ind) eine P-Aufnahme beobachtet werden, die auf dem Niveau der SSP-Kontrolle lag, allerdings unterschied sie sich nicht signifikant von jenen der CaCl_2 -Varianten und P-Nullvariante (Abb. 4.13).

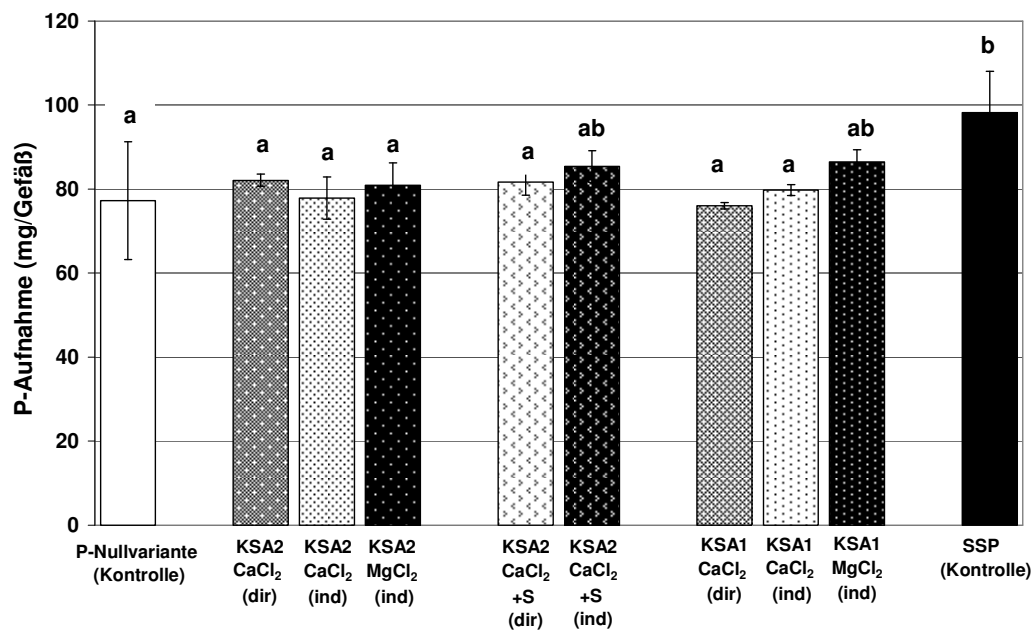


Abb. 4.13: P-Aufnahme (Mais) (mg/Gefäß) (P-Stufe 500 mg) nach 10 Wochen
(Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

a b: Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Auch auf der höchsten P-Stufe (750) konnten durch die Gabe thermochemisch behandelte Klärschlammmaschen keine P-Aufnahmeraten erzielt werden, die sich signifikant von der Aufnahme der P-Nullvariante unterschieden. Eine Ausnahme bildeten die teilaufgeschlossenen Varianten; für sie konnten P-Aufnahmen beobachtet werden, die signifikant über jener der P-Nullvariante lagen, wenngleich auch auf einem signifikant niedrigerem Niveau als die Aufnahme der SSP-Variante. Die Tendenz, dass die Verwendung von MgCl₂ als Chlordonator im Vergleich zu CaCl₂ zu höheren P-Aufnahmeraten führt, konnte auch auf der höchsten P-Stufe beobachtet werden (Abb. 4.14).

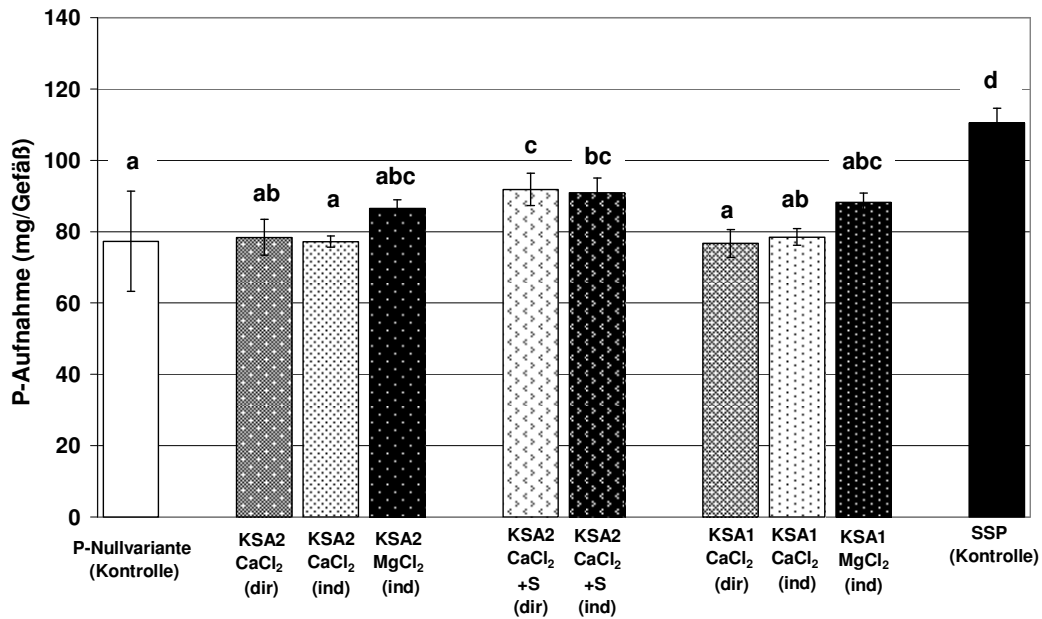


Abb. 4.14: P-Aufnahme (Mais) (mg/Gefäß) (P-Stufe 750 mg) nach 10 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)
a b c d: Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Während im Versuch mit Mais praktisch keine Differenzierung bezüglich der P-Aufnahme zwischen den aschebasierten Varianten und der P-Nullvariante festgestellt werden konnte, zeigten sich im Versuch mit Winterweizen für P-Gehalte und P-Aufnahme statistisch signifikante Unterschiede sowohl zwischen den Weizensorten, als auch zwischen den Düngevarianten. Dabei erzielte die Sorte „Disponent“ ohne Ausnahme höhere Werte als die Sorte „Monopol“ (Abb. 4.15 a u b). Für die Varianten KSA2/CaCl₂, KSA1/CaCl₂ sowie für die SSP-Kontrolle lagen diese Unterschiede der P-Aufnahme auf einem signifikant höheren Niveau. Die P-Aufnahme der mit den zwei CaCl₂-Varianten versorgten „Monopolvariante“ überschreitet die Werte der P-Nullvariante nicht, während für „Disponent“ die P-Aufnahme der gedüngten Varianten die der P-Nullvariante in allen Fällen überschreitet. Wie schon für den Trockenmasseertrag der Weizensorten beobachtet, führen die Gabe der SSP-Variante, der MgCl₂-Variante und der nachträglich teilaufgeschlossene Dünger zu einer höheren P-Aufnahme als die Gabe von CaCl₂-Varianten.

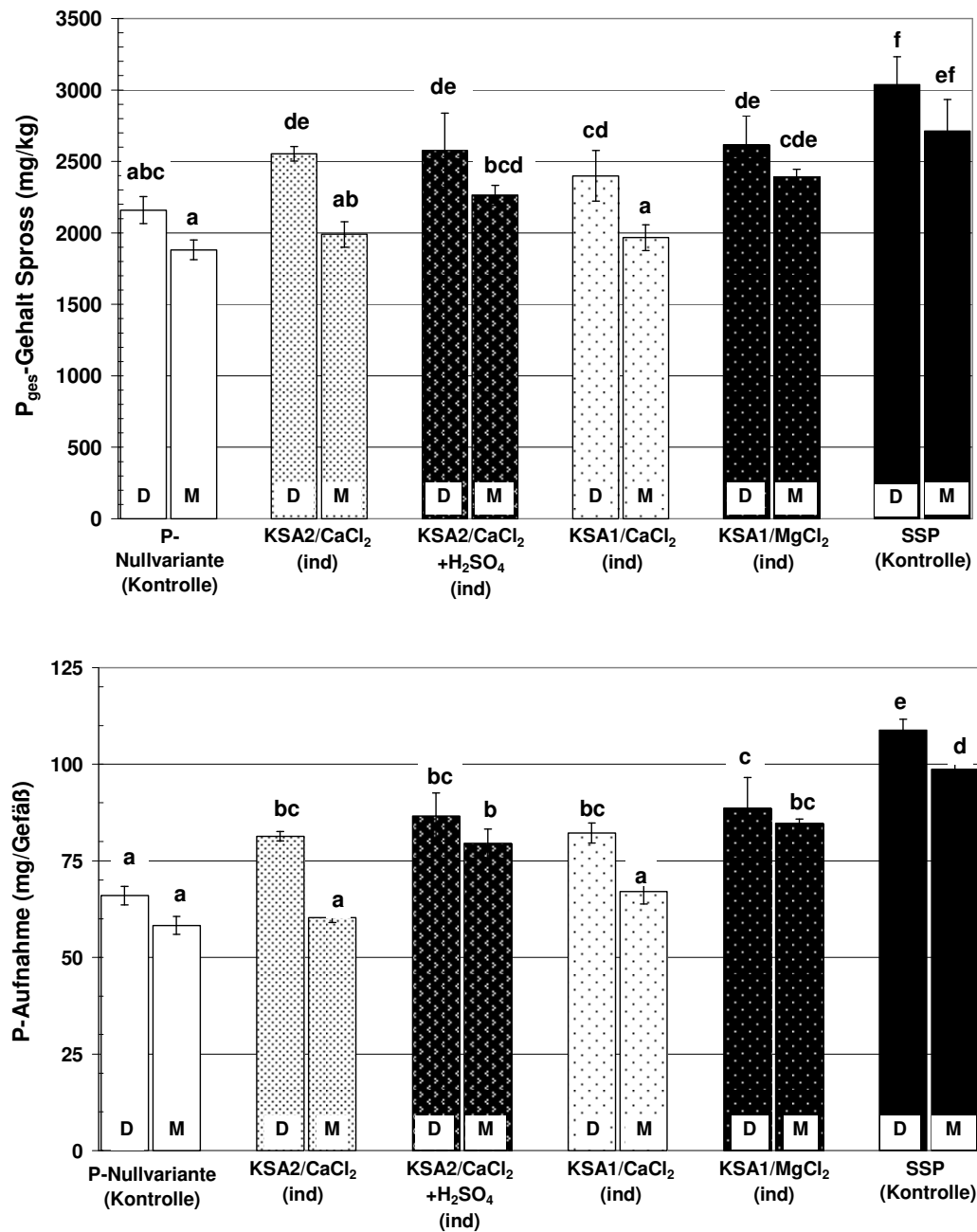


Abb. 4.15 a und b: P-Gehalt und P-Aufnahme (Winterweizen) (mg/Gefäß) (P-Stufe 500 mg) nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)
a b c d e: Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Fazit: Unter den aschebasierten Produkten zeigen die MgCl₂- und teilaufgeschlossenen Varianten höhere P-Aufnahmeraten als die mit CaCl₂ behandelten Aschen, wobei die Unterschiede häufig auf einem statistisch signifikanten Niveau liegen. Des weiteren führt die Behandlung mit CaCl₂ zu einer reduzierten P-Aufnahme, die sich nicht signifikant von der Aufnahme der P-Nullvariante unterscheidet. Die P-Aufnahme der Kontrollvarianten (PK und SSP) ist generell höher als jene der thermochemisch behandelten Varianten.

4.2.3 P_{CAL} -Gehalt im Substrat nach Versuchsende: Gefäßversuch mit aschebasierten PK- (Mais) und P-Düngern (Mais und Winterweizen)

Im Gefäßversuch aschebasierten PK-Düngern zeigten die P_{CAL} -Gehalte im Versuchssubstrat nach der Ernte, wie bereits für die P-Aufnahme beobachtet, eine deutliche Abhängigkeit von dem verwendeten Chlordonator. Die CaCl_2 -Varianten wiesen ausschließlich signifikant niedrigere absolute P_{CAL} -Gehalte im Boden auf als die MgCl_2 -Varianten. Der Gehalt für Variante KSA2/ CaCl_2 (dir) lag dabei nur auf dem Niveau der P-Nullvariante. Die P_{CAL} -Gehalte der MgCl_2 -Varianten lagen zwar auf einem signifikant höheren Niveau als jene der CaCl_2 -Varianten, waren aber signifikant niedriger als der P_{CAL} -Gehalt im Substrat der PK-Kontrollvariante (Abb. 4.16).

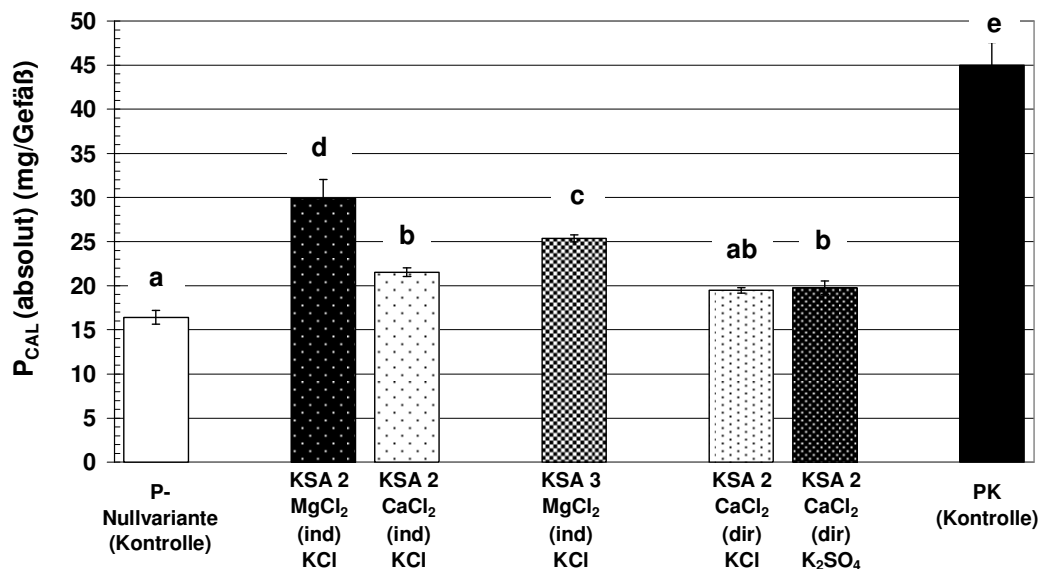


Abb. 4.16: Absolute P_{CAL} -Gehalte (mg/Gefäß) im Substrat nach der Ernte (Mais)
P-Stufe 50 mg P pro Gefäß (Versuch mit aschebasierten PK-Düngern)
a b c d e: unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Betrachtet man die P_{CAL} -Gehalte relativ zu den P_{KW} -Gehalten im Substrat nach der Ernte, sind vergleichbare Ergebnisse wie für den absoluten P_{CAL} -Gehalt zu beobachten (Abb. 4.17). Die Gehalte der CaCl_2 -Varianten sind in allen Fällen signifikant niedriger als die der MgCl_2 -Varianten. Auffällig sind die vergleichsweise hohen Anteile des P_{CAL} -löslichen Phosphors am P_{KW} -Gehalt der P-Nullvariante, die auf einem signifikant höheren Niveau als die der aus direkt beheizter Asche produzierten CaCl_2 -Varianten lagen. Wie schon für den absoluten P_{CAL} -Gehalt beobachtet, war auch der relative P_{CAL} -Gehalt im Substrat der Kontrollvariante deutlich höher als im Substrat der aschebasierten Varianten.

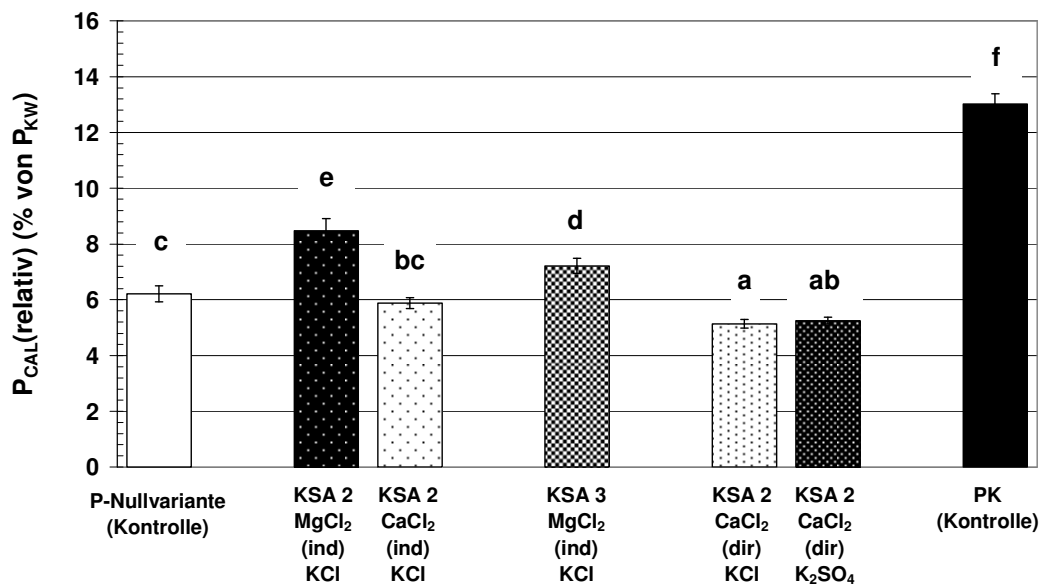


Abb. 4.17: Relative P_{CAL} -Gehalte (% von P_{KW}) im Substrat nach der Ernte (Mais)
P-Stufe 50 mg P pro Gefäß (Versuch mit aschebasierten PK-Düngern)
a b c d e f: unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Im Gefäßversuch mit aschebasierten P-Düngern zeigten neben dem SSP auch die mit $MgCl_2$ behandelten sowie die nachträglich teilaufgeschlossenen Varianten sichtbar steigende P_{CAL} -Gehalte mit steigender P-Stufe. Der Anstieg der aschebasierten Varianten lag allerdings auf einem deutlich niedrigeren Niveau als jener der SSP-Kontrollvariante. Im Gegensatz dazu war für die $CaCl_2$ -Varianten im Substrat trotz steigender P-Gabe kein Anstieg der P_{CAL} -Gehalte im Substrat zu erkennen (Abb. 4.18).

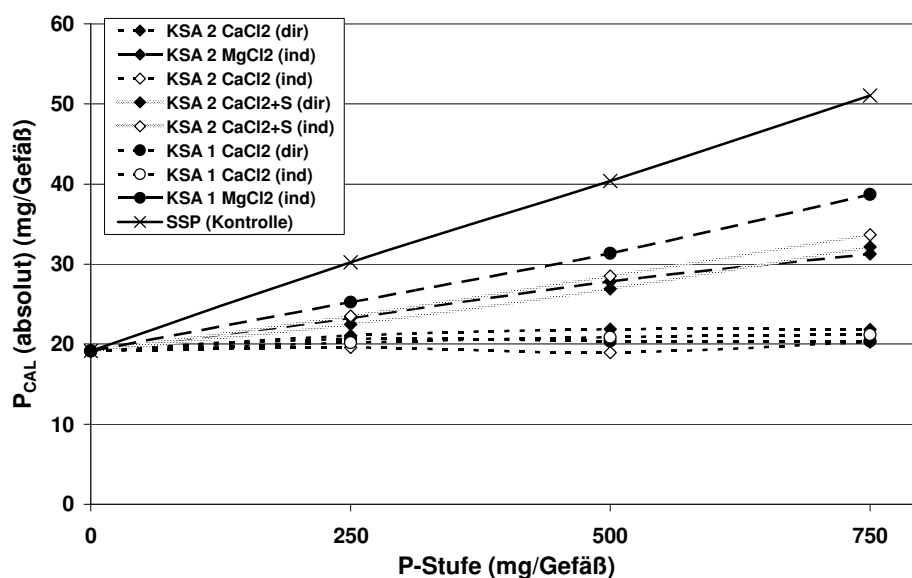


Abb. 4.18: Absolute P_{CAL} -Gehalte (mg/Gefäß) im Substrat nach der Ernte (Mais)
(alle P-Stufen) nach 10 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

Bezieht man den P_{CAL} -Gehalt im Substrat relativ auf den P_{KW} -Gehalt im Substrat nach Versuchsende, so fällt ebenfalls der kontinuierlich stark ansteigende P_{CAL} -Gehalt im Substrat der SSP-Kontrolle auf (Abb. 4.19). Einen nur leichten Anstieg zeigten die MgCl_2 - und teilaufgeschlossenen Varianten, während im Substrat der CaCl_2 -Varianten sogar abnehmende relative P_{CAL} -Gehalte im Substrat mit steigender P-Stufe ermittelt wurden.

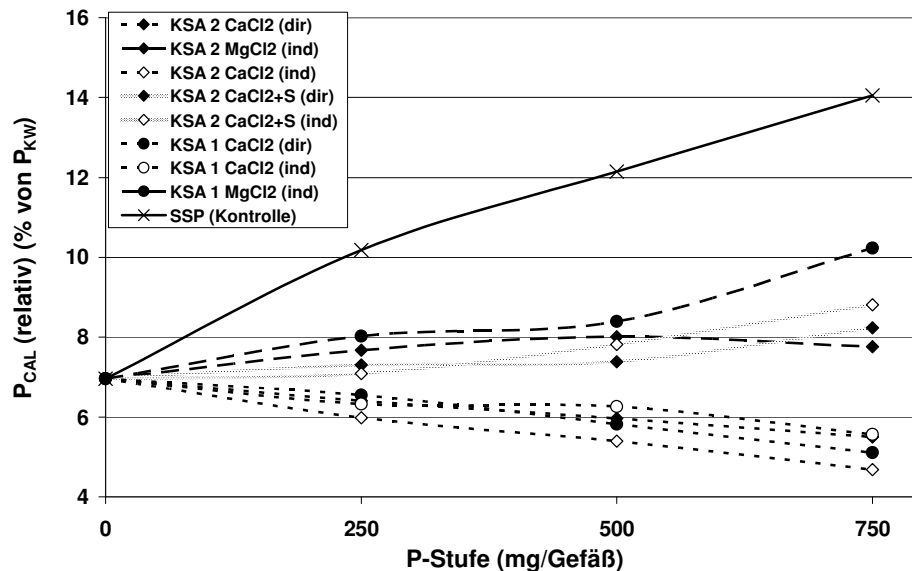


Abb. 4.19: Relative P_{CAL} -Gehalte (% von P_{ges}) im Substrat nach der Ernte (Mais) (alle P-Stufen) nach 10 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

Die absoluten P_{CAL} -Gehalte im Versuchssubstrat der beiden Weizensorten zeigten zu Versuchsende keine signifikanten Unterschiede (Abb. 4.20).

Vergleichbar mit den Ergebnissen für Mais, waren zum einen die Werte im Substrat der SSP-Variante am höchsten, zum anderen konnten bezüglich der aschebasierten P-Dünger nur bei der MgCl_2 -Variante sowie der teilaufgeschlossenen Variante P_{CAL} -Gehalte erreicht werden, die sich signifikant von der P-Nullvariante unterschieden.

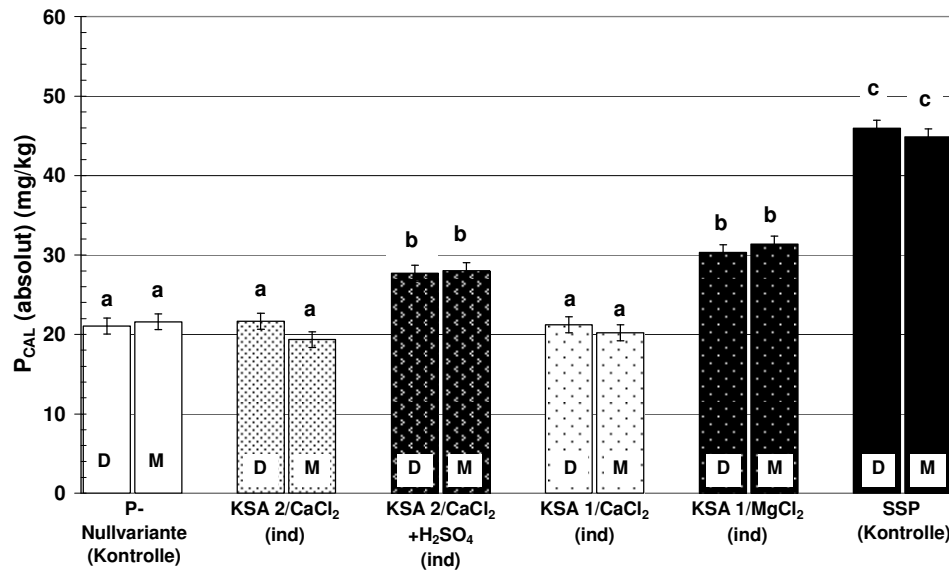


Abb. 4.20: Absolute P_{CAL} -Gehalte (mg/kg) im Substrat nach der Ernte (Winterweizen) (mg/Gefäß) (P-Stufe 500 mg) nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)
a b c: Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Bezogen auf den P_{KW} -Gehalt im Substrat nach Versuchsende zeigt sich, dass in der P-Nullvariante in etwa der gleiche Anteil des P im pflanzenverfügbaren Form vorlag, wie in der $MgCl_2$ - und teilaufgeschlossenen Variante. Im Substrat der $CaCl_2$ -Varianten war dagegen ein deutlich geringerer Anteil des enthaltenen P pflanzenverfügbar. Für die SSP-Kontrollvariante wurde ein deutlich höherer pflanzenverfügbarer Anteil ermittelt als für die übrigen Varianten (Abb. 4.21).

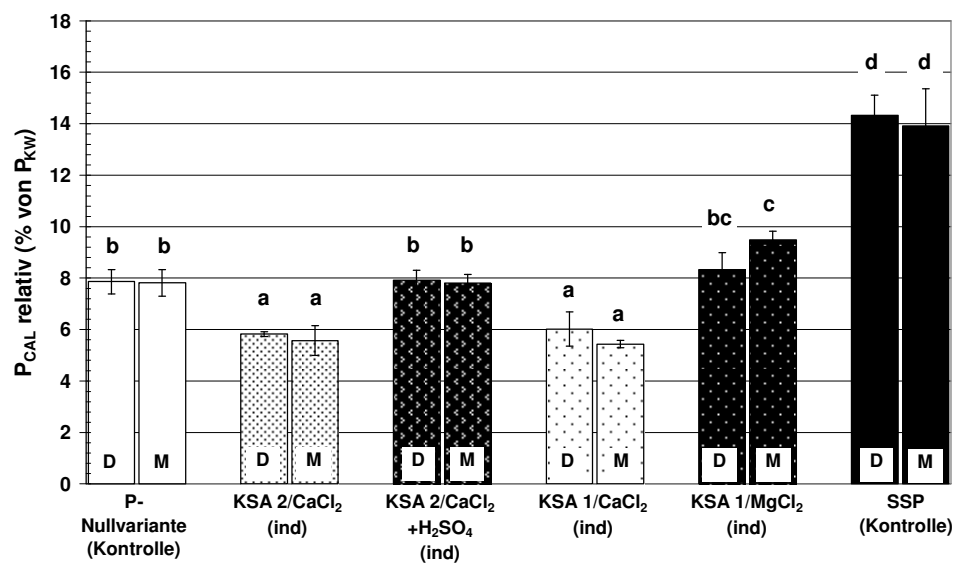


Abb. 4.21: Relative P_{CAL} -Gehalte (% von P_{KW}) im Substrat nach der Ernte (Winterweizen) (mg/Gefäß) (P-Stufe 500) nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)
a b c d: Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Fazit: Die Gabe von konventionellen PK- oder P-Düngern führt zu deutlich höheren P_{CAL} -Gehalten (absolut und relativ) im Substrat als die Gabe aschebasierter Produkte. Unter den aschebasierten Varianten führt die Verwendung von Produkten mit $MgCl_2$ sowie teilaufgeschlossenen Produkten zu signifikant höheren Gehalten an verfügbarem Phosphor im Substrat als die Verwendung von Düngern aus Aschen, die mit $CaCl_2$ behandelt wurden.

Fazit der Gefäßversuche 2006 und 2007 zur Ermittlung des Düngepotentials aschebasierter Produkte:

Die Verwendung aschebasierter PK- und P-Dünger zeigt einen positiven Effekt auf den Trockenmasseertrag, wenn $MgCl_2$ für die thermochemische Behandlung verwendet wird oder auf die thermochemische Behandlung ein Teilaufschluss erfolgt. Tendenziell liegen für diese Varianten Trockenmasseertrag und P-Aufnahme auf dem Niveau konventioneller PK- bzw. P-Dünger. Für mit $CaCl_2$ behandelte Aschen sind im Vergleich zu mit $MgCl_2$ behandelten Aschen ein niedrigerer Trockenmasseertrag und eine niedrigere P-Aufnahme zu erwarten. Offensichtlich hat die Düngung von aschebasierten $CaCl_2$ -Varianten einen negativen Effekt auf die P-Verfügbarkeit. P_{CAL} -Gehalte im Versuchssubstrat der $CaCl_2$ -Varianten nach der Ernte, die nicht die Werte der P-Nullvariante überschreiten, unterstützen diese Vermutung.

4.3 Einfluss der P-Löslichkeit thermochemisch behandelter Klärschlammaschen auf

Trockenmasseertrag und P-Entzug von Mais und den P_{CAL} -Gehalt im Substrat nach der Ernte

Die Charakterisierung der P-Löslichkeit eines P-haltigen Düngemittels erfolgt je nach Art des Düngers nach einer in der Düngemittelverordnung festgelegten Extraktionsmethode (siehe Kap. 2.2). Gemäß der aktuellen DüMV erfolgt die Definition der P-Löslichkeit von thermochemisch behandelten Klärschlammaschen mittels der Extraktion in 2%iger Zitronensäure. Ob zwischen der P-Löslichkeit in Zitronensäure und den in Kapitel 4.2 dargestellten Trockenmasseerträgen, sowie der P-Aufnahme und dem P_{CAL} -Gehalt im Boden nach der Ernte ein stärkerer Zusammenhang als für die anderen untersuchten Löslichkeitsmethoden besteht, soll in diesem Kapitel untersucht werden. Mittels einer Korrelations- und anschließender Regressionsanalyse wurde überprüft, ob und in welcher Weise sich die in den Gefäßversuchen 2006 und 2007 ermittelte Düngewirkung verschiedener aschebasierter Varianten anhand ihrer unterschiedliche P-Löslichkeit in verschiedenen Extrakten beschreiben lässt.

4.3.1 Gefäßversuch mit aschebasierten PK-Düngern

Zunächst wurden für die P-Löslichkeiten der im Gefäßversuch eingesetzten PK-Dünger und die Parameter Trockenmasseertrag, P-Aufnahme und verfügbarer P- Gehalt (P_{CAL}) Korrelationen berechnet, um festzustellen, ob ein Zusammenhang besteht (Tab. 4.7). Da diese Untersuchung Hinweise darauf liefern soll, welche der ermittelten Löslichkeiten das Düngepotential thermochemisch behandelter PK-Dünger am besten beschreibt, wurde für die Berechnung die PK-Kontrollvariante nicht berücksichtigt. Grundsätzlich ist zu erkennen, dass nur ein statistisch signifikanter Zusammenhang zwischen den P-Löslichkeiten und der P-Aufnahme und dem P_{CAL} -Gehalt im Boden bestand, für den Trockenmasseertrag war dies dagegen nicht festzustellen. Für die Löslichkeit in neutralem und alkalischem Ammoncitrat wurde in allen untersuchten Fällen ein signifikanter Zusammenhang zu P-Aufnahme und P_{CAL} -Gehalt im Substrat (nach der Ernte) nachgewiesen. Darüber hinaus zeigte sich auch für die P-Löslichkeit in Ameisensäure ein signifikanter Zusammenhang mit der P-Aufnahme. Für die Extrakte Wasser und 2%iger Zitronensäure konnte dagegen in keinem der untersuchten Fälle ein signifikanter Zusammenhang ermittelt werden.

Tab. 4.7: Korrelationen (Pearson) zwischen den im Labor ermittelten P-Löslichkeiten (% von P_{KW}) und der Düngewirkung der aschebasierten **PK-Dünger** (Trockenmasseertrag, P-Aufnahme, P_{CAL} -Gehalt im Substrat nach der Ernte)

Extraktionsmittel	Trockenmasseertrag		P-Aufnahme		P_{CAL}	
	Korrelationskoeffizient (r)	Signifikanz (p)	Korrelationskoeffizient (r)	Signifikanz (p)	Korrelationskoeffizient (r)	Signifikanz (p)
Wasser	0,197	n.s.	-0,142	n.s.	-0,111	n.s.
alkalisches Ammoncitrat	0,749	n.s.	0,950*	0,013	0,945*	0,015
Wasser + neutrales Ammoncitrat	0,710	n.s.	0,936*	0,019	0,966**	0,008
neutrales Ammoncitrat	0,713	n.s.	0,949*	0,014	0,939*	0,018
2%ige Zitronensäure	0,610	n.s.	0,830	n.s.	0,837	n.s.
2%ige Ameisensäure	0,748	n.s.	0,956*	0,011	0,852	n.s.

Im Folgenden ist für die Varianten, für die mittels Korrelation ein signifikanter Zusammenhang ermittelt wurde, dieser rechnerisch mit Hilfe einer linearen Regression dargestellt (Abb.4.22-4.25). Demzufolge ist mit zunehmender P-Löslichkeit in Ammoncitrat (alkalisch und neutral) eine höhere P-Aufnahme und ein höherer P_{CAL} -Gehalt im Substrat, sowie mit zunehmender Löslichkeit in Ameisensäure eine höhere P-Aufnahme zu erwarten.

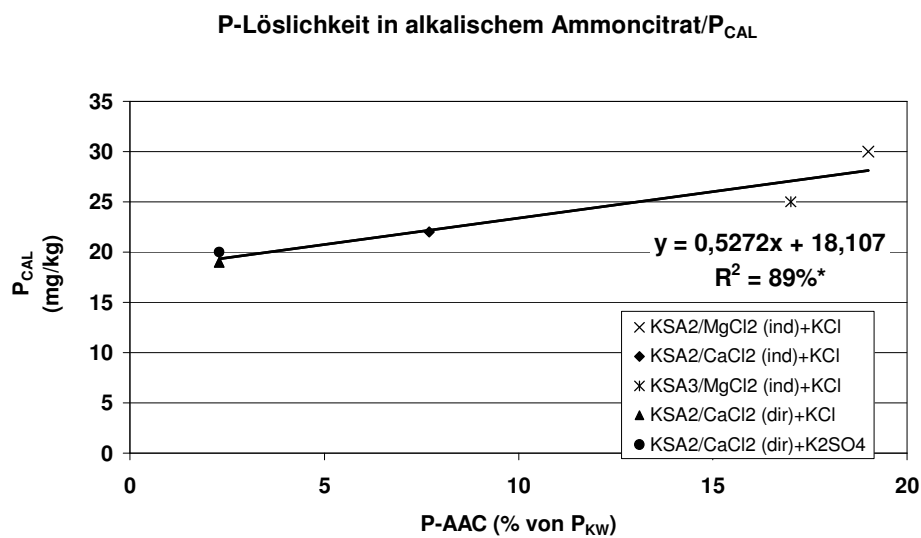
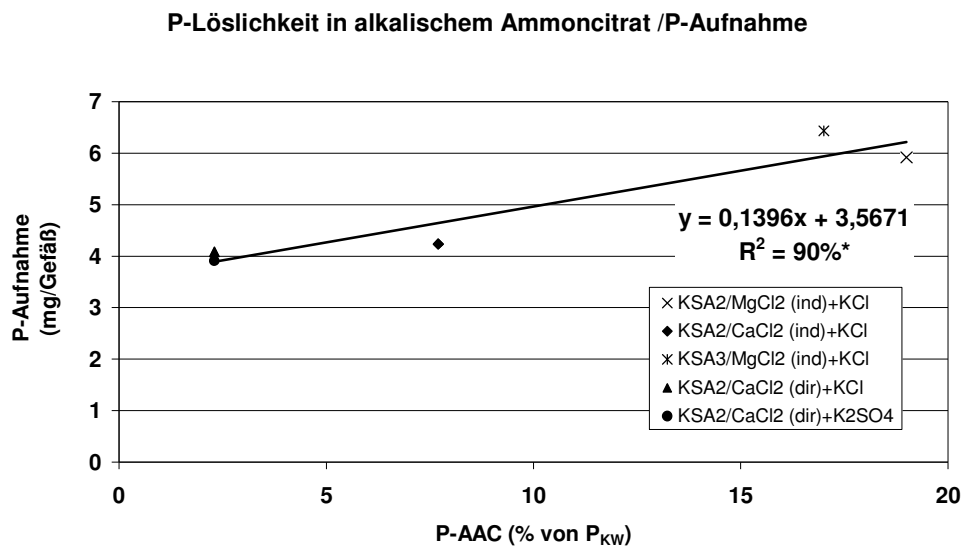
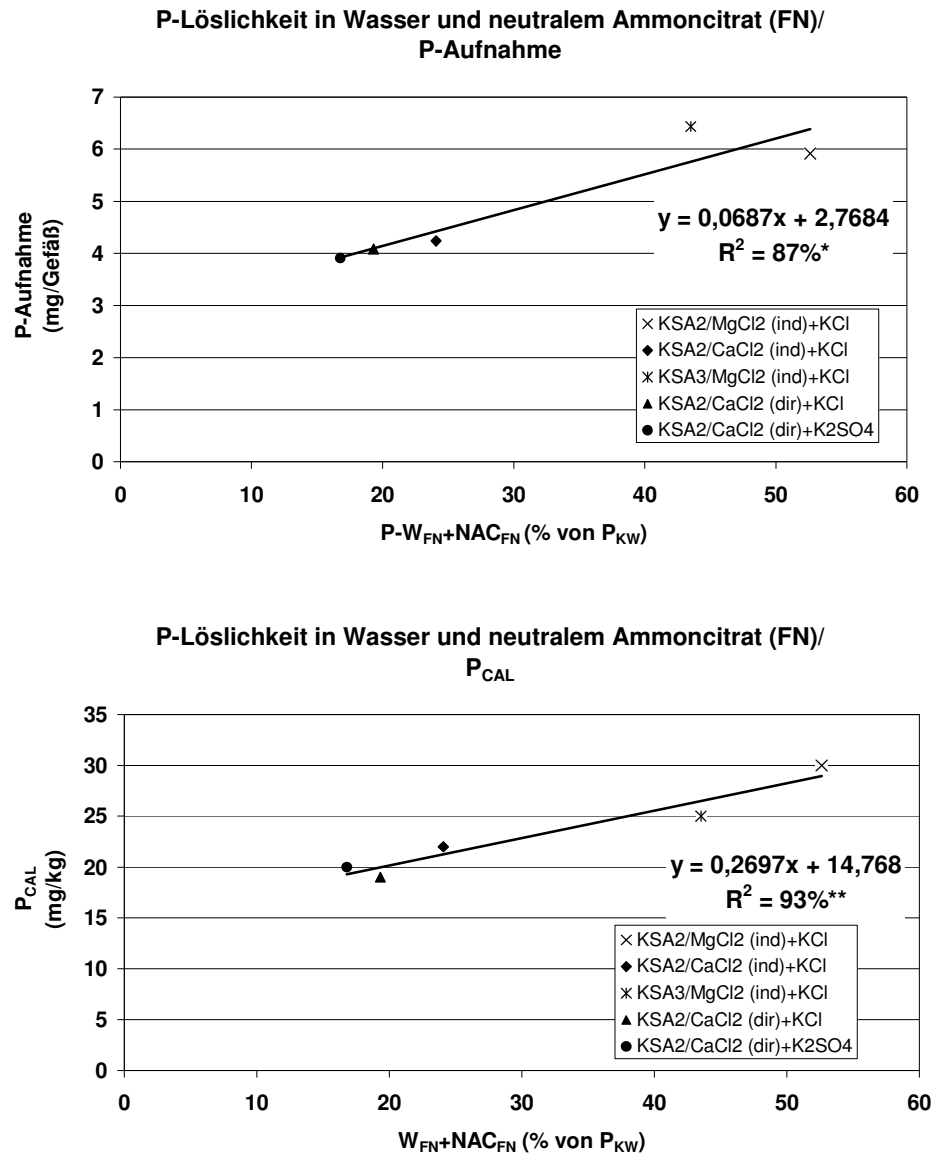


Abb. 4.22 a und b: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in alkalischem Ammoncitrat (AAC) (% von P_{KW}) und P-Aufnahme (mg/Gefäß) bzw. P_{CAL} -Gehalt (mg/kg) im Substrat nach der Ernte - Versuch mit aschebasierten **PK-Düngern**



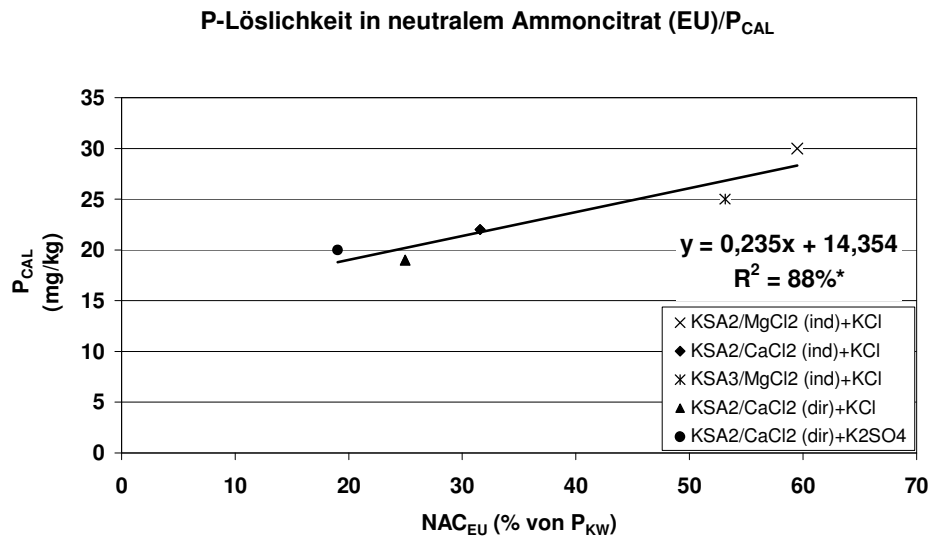
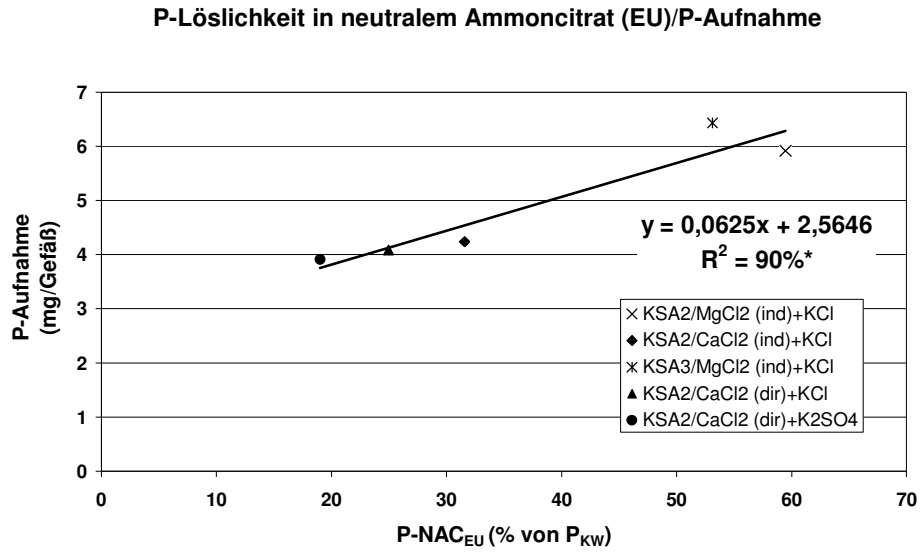


Abb. 4.24 a und b: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in neutralem Ammoncitrat (NAC_{EU}) (EU=EU-Methode) (% von P_{KW}) und P-Aufnahme (mg/Gefäß) bzw. P_{CAL} -Gehalt (mg/kg) im Substrat nach der Ernte - Versuch mit aschebasierten **PK-Düngern**

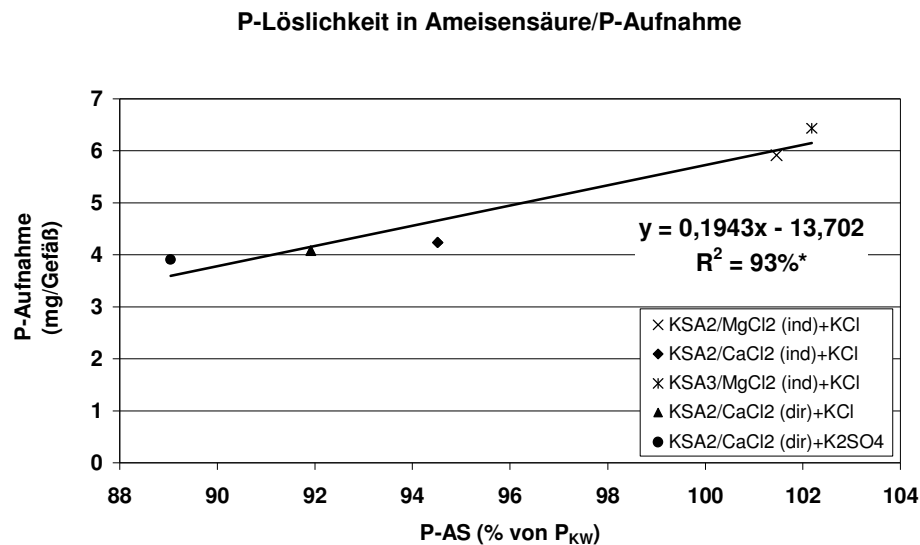


Abb. 4.25 a und b: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in Ameisensäure (AS) (% von P_{KW}) und P-Aufnahme (mg/Gefäß) - Versuch mit aschebasierten **PK-Düngern**

Fazit: Für alle der untersuchten Extraktionsmethoden konnten nur statistisch signifikante Zusammenhänge mit der P-Aufnahme und dem P_{CAL}-Gehalt im Substrat nach der Ernte ermittelt werden. Für die P-Löslichkeiten in Amoncitrat (neutral und alkalisch) und Ameisensäure (nur für P-Aufnahme) waren sehr enge statistisch signifikante Zusammenhänge mit der P-Aufnahme und dem Gehalt an verfügbarem P im Substrat zu beobachten. Für die Löslichkeit in Ameisensäure konnte ein sehr starker statistisch signifikanter Zusammenhang mit der P-Aufnahme ermittelt werden. Die Darstellung dieser Zusammenhänge im Streudiagramm zeigt, dass eine Zunahme der genannten Löslichkeiten zu zunehmender P-Aufnahme bzw. höheren P_{CAL}-Gehalten im Boden führt. Für die P-Löslichkeiten in Zitronensäure, die in der aktuellen Version der DüMV als Methode zur Charakterisierung von thermochemisch behandelten Klärschlammaschen angegeben ist, und in Wasser konnten in keinem der untersuchten Fälle signifikante Zusammenhänge ermittelt werden

4.3.2 Gefäßversuch mit aschebasierten P-Düngern

Anders als für die aschebasierten PK-Dünger beobachtet, waren für die reinen P-Dünger auch signifikante Zusammenhänge zwischen der P-Löslichkeit und dem **Trockenmasseertrag** zu erkennen (Tab. 4.8-4.10): Für P-Stufe 250 zeigten die Ergebnisse der Extraktion in neutralem Ammoncitrat (mit und ohne vorgeschaltete Wasserextraktion) signifikante Zusammenhänge mit dem Trockenmasseertrag. Für P-Stufe 500 waren nur für die Wasserextraktion keine

signifikanten Zusammenhänge mit dem Trockenmasseertrag zu erkennen. Auf P-Stufe 750 war allerdings für keine der durchgeführten Extraktionen ein signifikanter Zusammenhang zu erkennen. Bezüglich der **P-Aufnahme** und den im Labor ermittelten P-Löslichkeiten konnte auf P-Stufe 250 für keine der Methoden ein signifikanter Zusammenhang festgestellt werden. Auf P-Stufe 500 war dagegen für die P-Löslichkeit in neutralem Ammoncitrat (mit und ohne vorgeschaltete Wasserextraktion) ein signifikanter (mit vorgeschalteter Wasserextraktion) oder aber hoch signifikanter (ohne vorgeschaltete Wasserextraktion) Zusammenhang mit der P-Aufnahme zu beobachten. Für 750 war dies für alle Extraktionsmittel mit Ausnahme von Wasser der Fall. Ein hoch signifikanter Zusammenhang konnte auf allen P-Stufen zwischen dem **P_{CAL}-Gehalt** im Substrat nach der Ernte und der P-Löslichkeit in neutralem Ammoncitrat (beide untersuchten Methoden) beobachtet werden. Darüber hinaus bestand für P-Stufe 750 auch ein hoch signifikanter Zusammenhänge mit der Löslichkeit in Zitronensäure. Generell konnten für die P-Löslichkeiten in Wasser, alkalischem Ammoncitrat, Zitronensäure und Ameisensäure wenn überhaupt, nur vereinzelt Zusammenhänge mit der Düngewirkung ermittelt werden.

Die in der Korrelationsrechnung ermittelten signifikanten bzw. hoch signifikanten Zusammenhänge zwischen P-Löslichkeiten und Düngewirkung sind im Folgenden mittels Streudiagramm dargestellt und mit Hilfe einer linearen Regression rechnerisch beschrieben (Abb. 4.26-4.32). Es ist gut zu erkennen, dass insbesondere hohe Löslichkeiten in Wasser + neutralem Ammoncitrat oder aber nur in neutralem Ammoncitrat in den meisten Fällen zu erhöhten Trockenmasseertrag, erhöhter P-Aufnahme oder aber zu höheren P_{CAL}-Gehalten im Substrat führt.

Tab. 4.8: Korrelation (Pearson) zwischen der P-Löslichkeit (% von P_{KW}) in verschieden starken Extraktionsmitteln und der Düngewirkung der aschebasierten P-Dünger (Trockenmasseertrag, P-Aufnahme, P_{CAL} -Gehalt im Substrat nach der Ernte) – **P-Stufe 250**

Extraktionsmittel	Trockenmasseertrag		P-Aufnahme		P_{CAL}	
	Korrelationskoeffizient (r)	Signifikanz (p)	Korrelationskoeffizient (r)	Signifikanz (p)	Korrelationskoeffizient (r)	Signifikanz (p)
Wasser	0,217	n.s.	0,611	n.s.	0,386	n.s.
alkalisches Ammoncitrat	0,448	n.s.	0,497	n.s.	0,589	n.s.
Wasser + neutrales Ammoncitrat	0,825*	0,012	0,474	n.s.	0,871**	0,005
neutrales Ammoncitrat	0,938**	0,001	0,199	n.s.	0,958**	0,000
2%ige Zitronensäure	0,688	n.s.	0,298	n.s.	0,671	n.s.
2%ige Ameisensäure	0,536	n.s.	0,203	n.s.	0,440	n.s.

Tab. 4.9: Korrelation (Pearson) zwischen der P-Löslichkeit (% von P_{KW}) in verschieden starken Extraktionsmitteln und der Düngewirkung der aschebasierten P-Dünger (Trockenmasseertrag, P-Aufnahme, P_{CAL} -Gehalt im Substrat nach der Ernte) – **P-Stufe 500**

Extraktionsmittel	Trockenmasseertrag		P-Aufnahme		P_{CAL}	
	Korrelationskoeffizient (r)	Signifikanz (p)	Korrelationskoeffizient (r)	Signifikanz (p)	Korrelationskoeffizient (r)	Signifikanz (p)
Wasser	0,645	n.s.	0,443	n.s.	0,469	n.s.
alkalisches Ammoncitrat	0,794*	0,019	0,631	n.s.	0,662	n.s.
Wasser + neutrales Ammoncitrat	0,885**	0,003	0,817*	0,013	0,930**	0,001
neutrales Ammoncitrat	0,801*	0,017	0,869**	0,005	0,944**	0,000
2%ige Zitronensäure	0,952**	0,000	0,585	n.s.	0,696	n.s.
2%ige Ameisensäure	0,791*	0,019	0,409	n.s.	0,545	n.s.

Tab. 4.10: Korrelation (Pearson) zwischen der P-Löslichkeit (% von P_{KW}) in verschieden starken Extraktionsmitteln und der Düngewirkung der aschebasierten P-Dünger (Trockenmasseertrag, P-Aufnahme, P_{CAL} -Gehalt im Substrat nach der Ernte) – **P-Stufe 750**

	Trockenmasseertrag		P-Aufnahme		P_{CAL}	
	Korrelationskoeffizient (r)	Signifikanz (p)	Korrelationskoeffizient (r)	Signifikanz (p)	Korrelationskoeffizient (r)	Signifikanz (p)
Wasser	0,667	n.s.	0,736*	0,037	0,476	n.s.
alkalisches Ammoncitrat	0,681	n.s.	0,839**	0,009	0,665	n.s.
Wasser + neutrales Ammoncitrat	0,653	n.s.	0,965**	0,000	0,955**	0,000
neutrales Ammoncitrat	0,534	n.s.	0,802*	0,017	0,962**	0,000
2%ige Zitronensäure	0,451	n.s.	0,731*	0,040	0,733*	0,039
2%ige Ameisensäure	0,144	n.s.	0,599	n.s.	0,580	n.s.

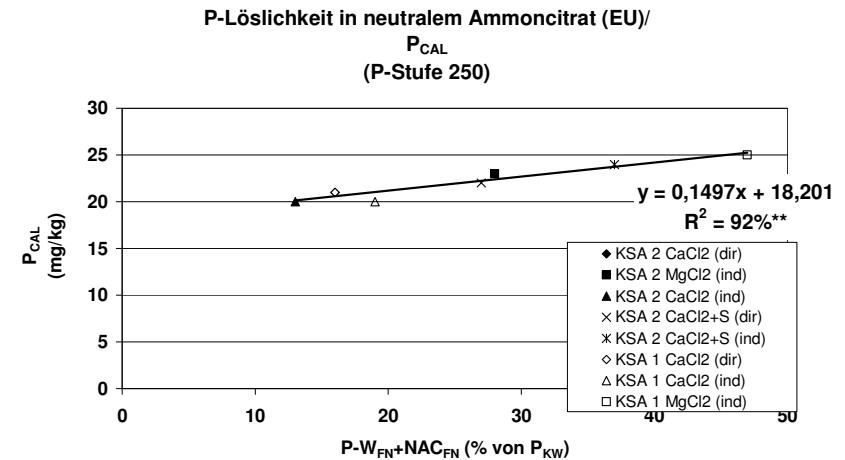
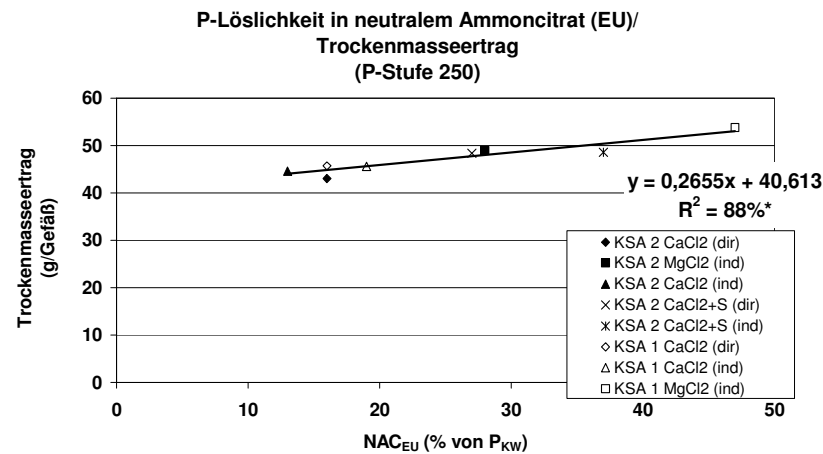
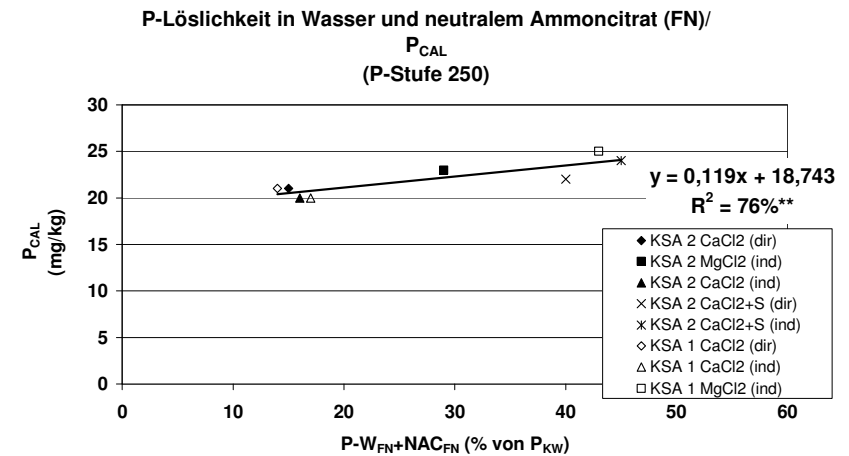
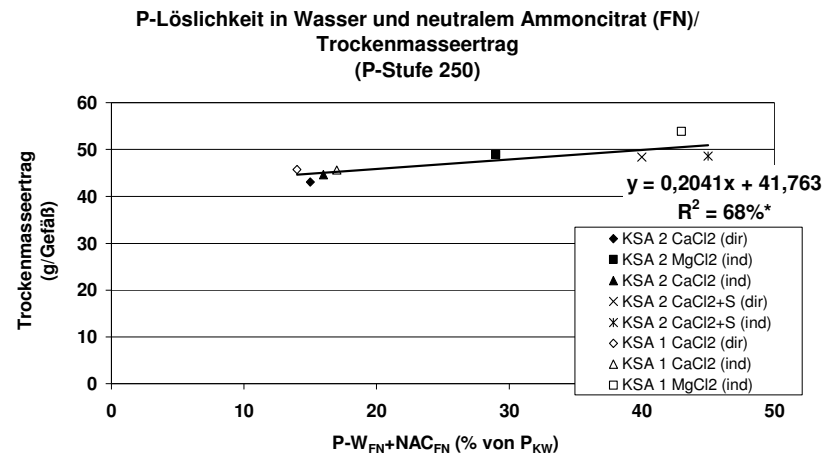


Abb. 4.26 a-d: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in Wasser und neutralem Ammoncitrat ($W_{FN}+NAC_{FN}$) bzw. neutralem Ammoncitrat (NAC_{EU}) (FN= Methode nach Fresenius-Neubauer; EU= EU-Methode) (% von P_{KW}) und P-Aufnahme (mg/Gefäß) bzw. P_{CAL} -Gehalt (mg/kg) im Substrat nach der Ernte - Versuch mit aschebasierten **P-Düngern (P-Stufe 250)**

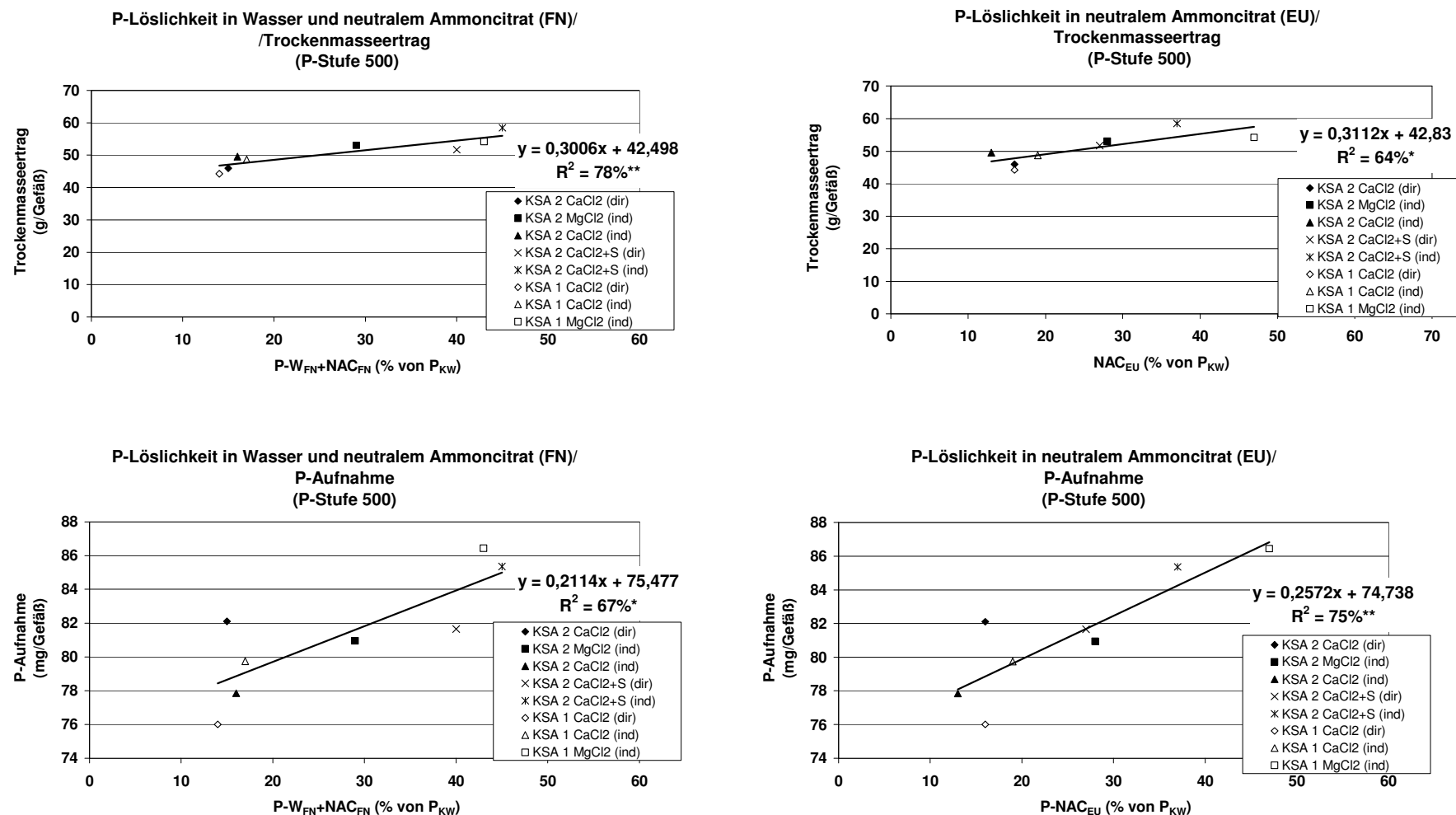


Abb. 4.27 a-d: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in Wasser und neutralem Ammoncitrat ($W_{FN}+NAC_{FN}$) bzw. neutralem Ammoncitrat (NAC_{EU}) (FN= Methode nach Fresenius-Neubauer; EU= EU-Methode) (% von P_{KW}) und Trockenmasseertrag (g/Gefäß) bzw. P-Aufnahme (mg/Gefäß) - Versuch mit aschebasierten **P-Düngern (P-Stufe 500)**

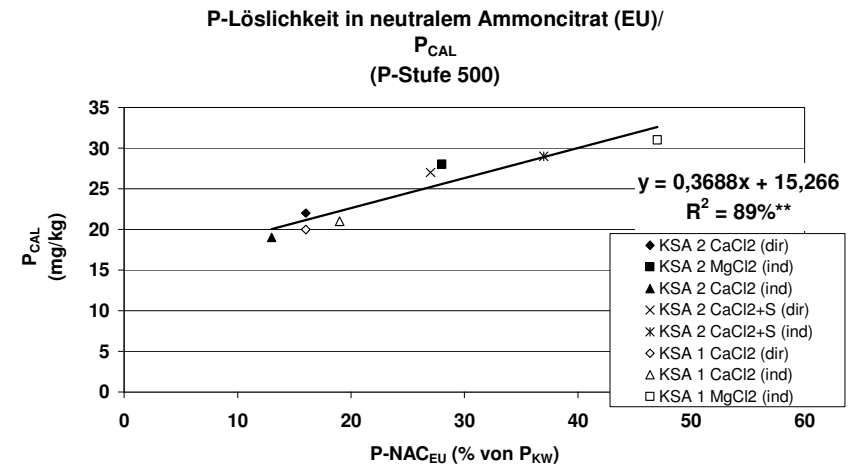
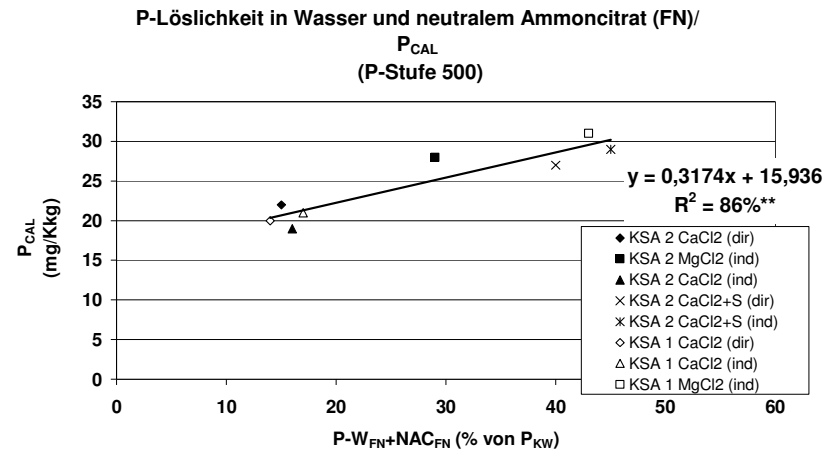


Abb. 4.28 a und b: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in Wasser und neutralem Ammoncitrat ($W_{FN}+NAC_{FN}$) bzw. neutralem Ammoncitrat (NAC_{EU}) (FN= Methode nach Fresenius-Neubauer; EU= EU-Methode) (% von P_{KW}) und P_{CAL} -Gehalt (mg/kg) im Substrat nach der Ernte - Versuch mit aschebasierten **P-Düngern (P-Stufe 500)**

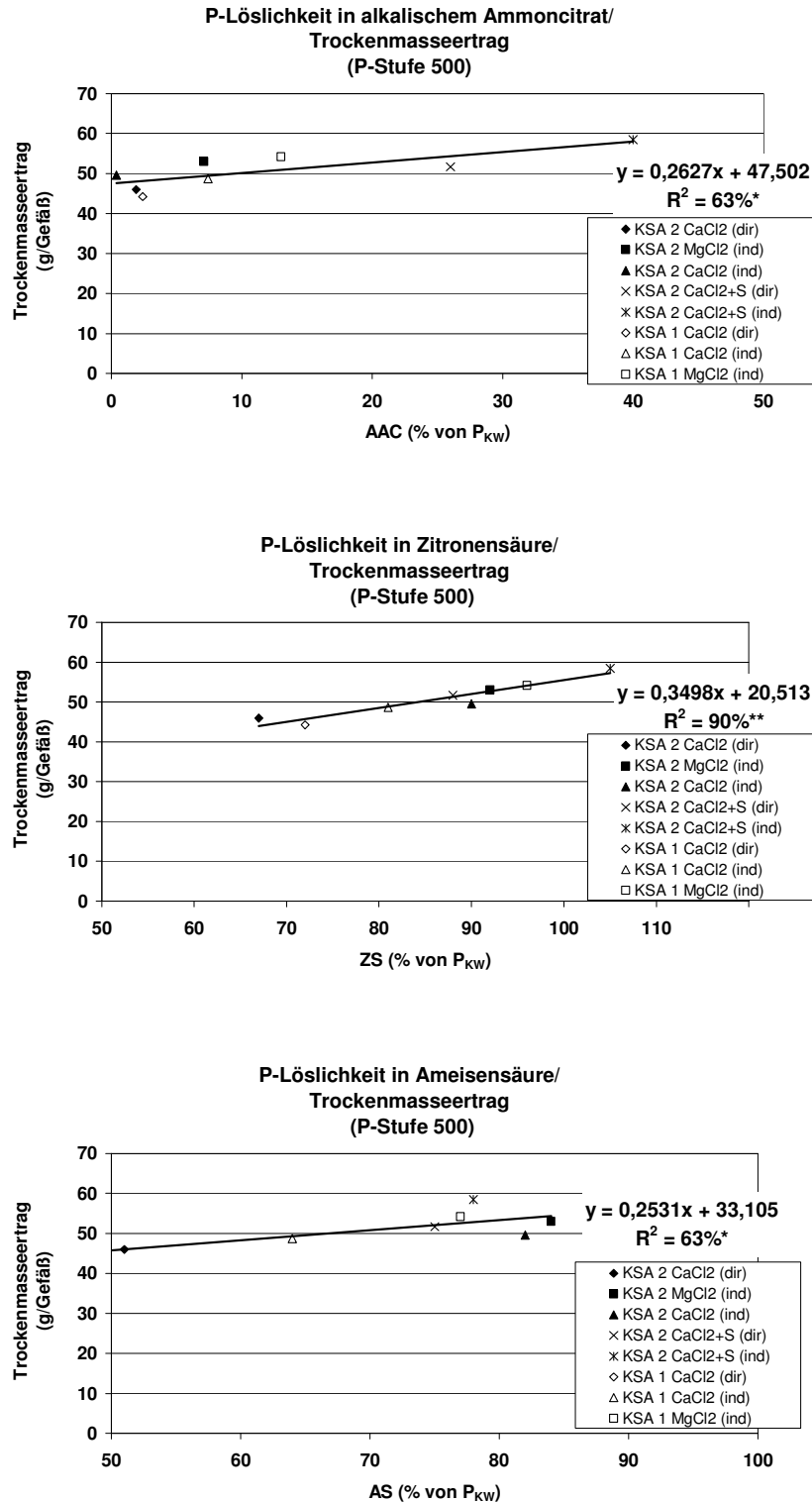


Abb. 4.29 a-c: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in alkalischem Ammoncitrat (AAC), Zitronensäure (ZS) bzw. Ameisensäure (AS) (% von P_{KW}) und Trockenmasseertrag (g/Gefäß) - Versuch mit aschebasierten **P-Düngern (P-Stufe 500)**

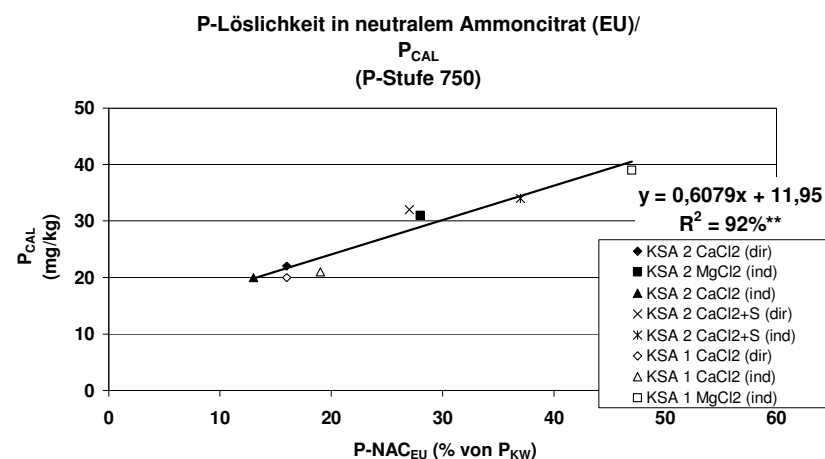
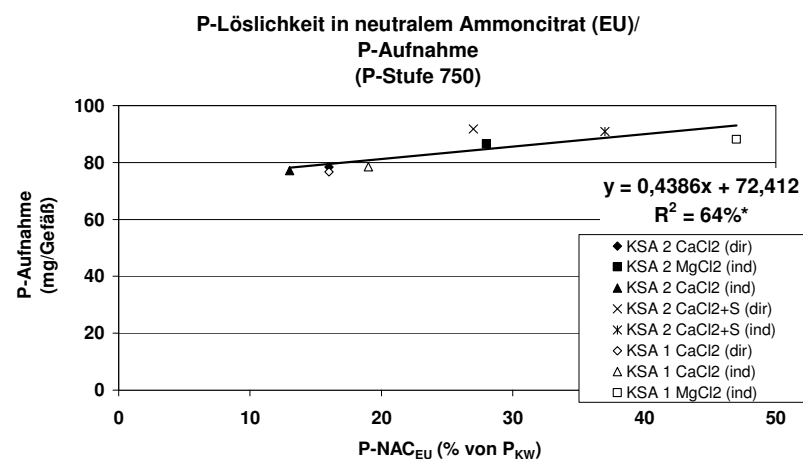
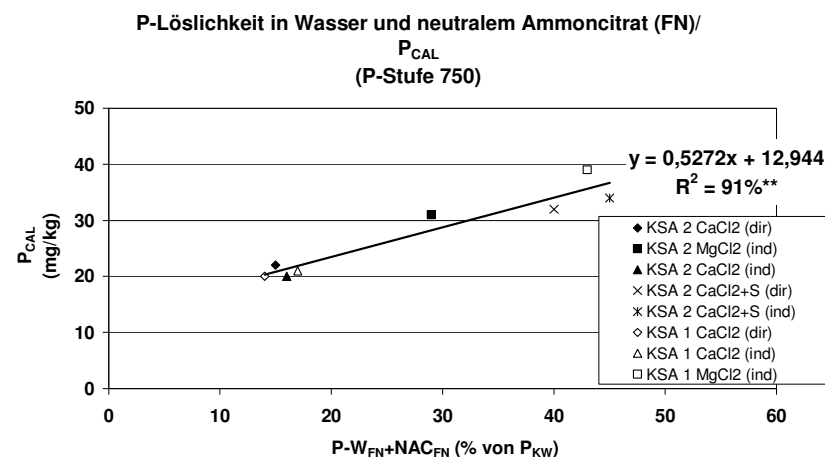
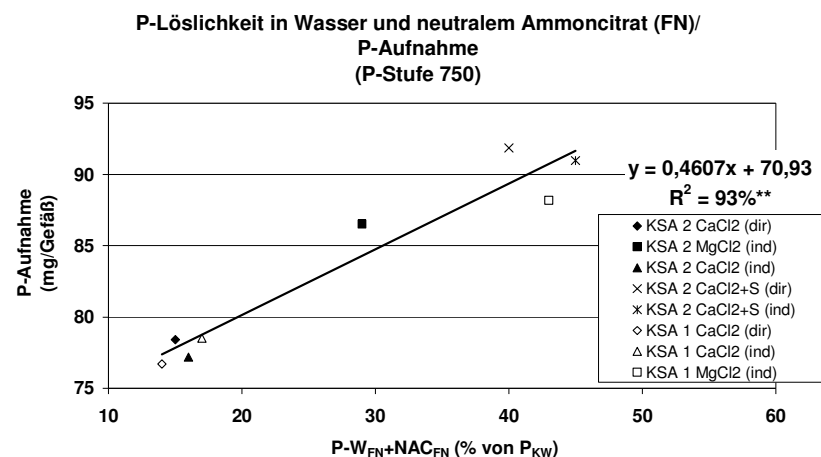


Abb. 4.30 a-d: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in Wasser und neutralem Ammoncitrat ($W_{FN}+NAC_{FN}$) bzw. neutralem Ammoncitrat (NAC_{EU}) (FN= Methode nach Fresenius-Neubauer; EU= EU-Methode) (% von P_{KW}) und P-Aufnahme (mg/Gefäß) bzw. P_{CAL}-Gehalt im Substrat nach der Ernte- Versuch mit aschebasierten **P-Düngern (P-Stufe 750)**

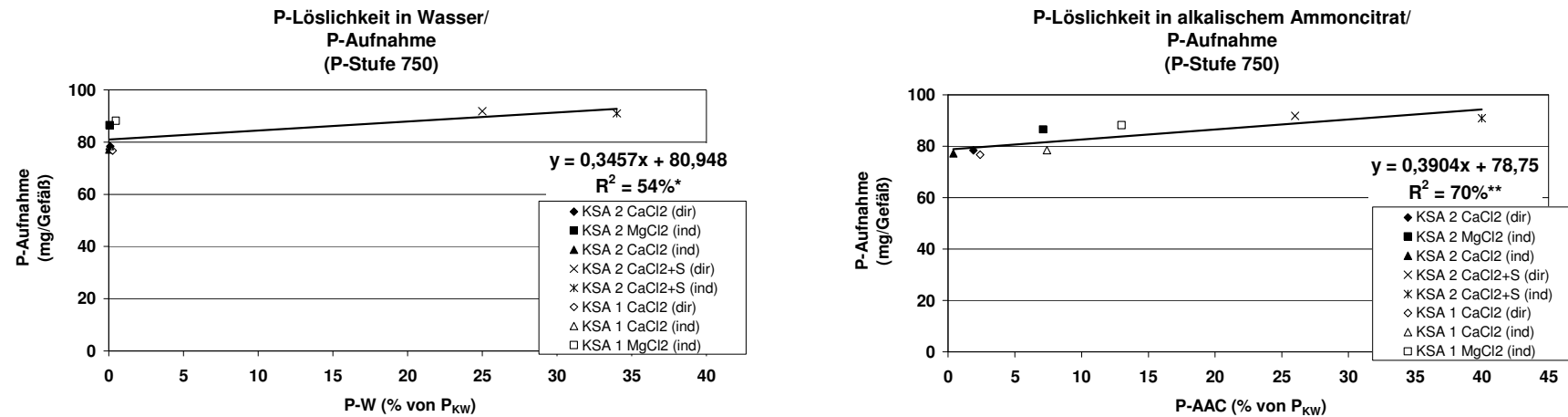


Abb. 4.31 a und b: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in Wasser (W) bzw. alkalischem Ammoncitrat (AAC) und P-Aufnahme (mg/Gefäß) - Versuch mit aschebasierten **P-Düngern (P-Stufe 750)**

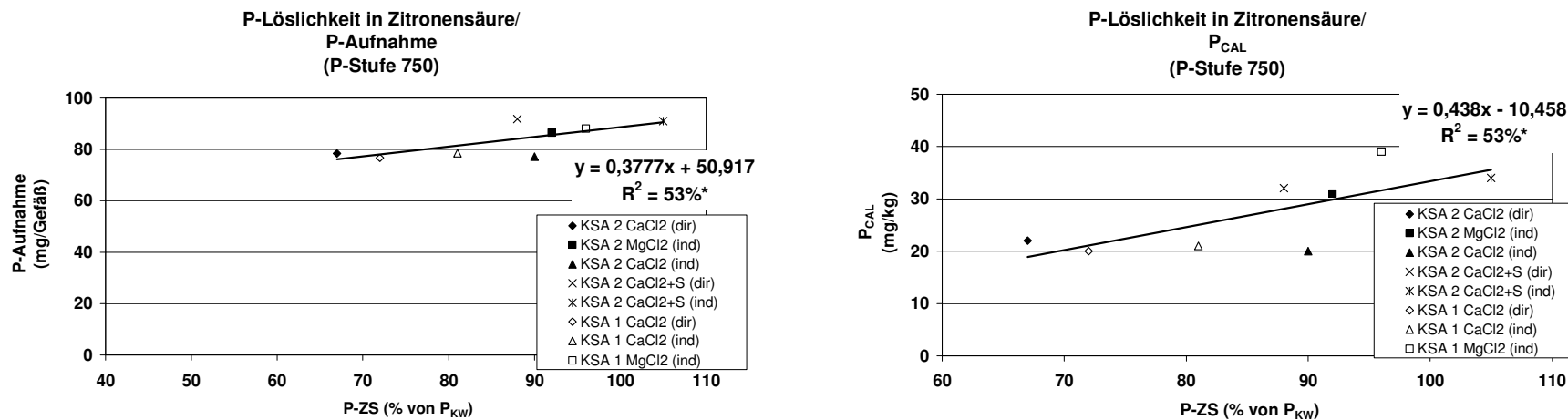


Abb. 4.32 a und b: Zusammenhang zwischen relativer P-Löslichkeit in Zitronensäure (ZS) und P-Aufnahme (mg/Gefäß) bzw. P_{CAL} -Gehalt im Substrat nach der Ernte- Versuch mit aschebasierten **P-Düngern (P-Stufe 750)**

Fazit: Für aschebasierte reine P-Dünger ist zu erwarten, dass eine bessere Düngewirkung erzielt wird, wenn die Produkte zu einem hohen Anteil in neutralem Ammoncitrat (mit und ohne vorherige Wasserextraktion) löslich sind. Für die übrigen der untersuchten Extraktionsmethoden, insbesondere für Wasser, konnten nur in vereinzelten Fällen Zusammenhänge mit der Düngewirkung festgestellt werden.

Fazit Einfluss der P-Löslichkeit auf die Düngewirkung:

Zur Einschätzung der Düngewirkung thermochemisch behandelter Klärschlammaschen zeigen sich generell die Extraktionen mit neutralem Ammoncitrat (mit und ohne vorgeschaltete Wasserextraktion) am besten geeignet. Während für die aschebasierten PK-Dünger sowohl das alkalische, als auch die beiden Extraktionsmethoden mit neutralem Ammoncitrat und auch die Ameisensäure deutliche Zusammenhänge mit der Düngewirkung zeigen, bieten sich für die reinen P-Dünger ausschließlich die Extraktionen in neutralem Ammoncitrat zu Ermittlung der Düngewirkung an. Für die P-Löslichkeit in 2%iger Zitronensäure, der in der DüMV festgeschriebene Methode zur Charakterisierung der P-Löslichkeit von thermochemisch behandelten Klärschlammaschen, waren keine signifikanten Zusammenhänge mit der Düngewirkung aschebasierter PK-Dünger zu beobachten. Für die Düngewirkung der P-Aschen waren nur vereinzelt statistisch signifikante Zusammenhänge mit der P-Löslichkeit in Zitronensäure erkennbar. Insbesondere die P-Löslichkeit in Wasser zeigte sich sowohl für die aschebasierten PK-Dünger, als auch für die reinen P-Aschen als nicht geeignet, um deren P-Wirkung einzuschätzen.

4.4 Schwermetallkonzentrationen in Versuchssubstrat und -pflanzen infolge des Einsatzes thermochemisch behandelter Klärschlammaschen zur P-Düngung (Gefäßversuch mit aschebasierten P-Düngern)

Um die Frage zu beantworten, ob infolge der Düngung mit thermochemisch behandelten Klärschlammaschen im Vergleich zu ungedüngten Varianten, sowie zu einer konventionellen Kontrollvariante höhere Schwermetallkonzentrationen im landwirtschaftlich genutzten Boden und der oberirdischen Pflanzenmasse zu erwarten sind, werden in den folgenden Kapiteln neben den kalkulierten Schwermetallfrachten durch die Düngung die königswasserlöslichen Schwermetallgehalte im Versuchssubstrat nach der Ernte sowie der Schwermetallgehalt in der oberirdischen Pflanzenmasse der Versuchspflanzen dargestellt. Des weiteren wird mittels Korrelations- und Regressionsanalyse ermittelt, ob ein Zusammenhang zwischen diesen

Parametern besteht. Darüber hinaus soll die Frage beantwortet werden, ob ein Zusammenhang zwischen den P- und SM-Gehalten im Pflanzenspross besteht.

4.4.1 Kalkulierte SM-Frachten im Versuchssubstrat

Mittels der analysierten Gesamtschwermetallgehalte der aschebasierten P-Dünger und der SSP-Kontrolle wurde berechnet, in welcher Größenordnung die Schwermetallanreicherung im Versuchssubstrat lag (Abb. 4.33 a-i). Die Kalkulation zeigte für Aluminium, dass eine verstärkte Anreicherung infolge der Verwendung von aus KSA 1 (P-Fällung mit Aluminium) hergestellten Produkten im Vergleich zu KSA 2-Varianten erfolgte. Deutlich geringere Al-Frachten als durch die Gabe aschebasierter Produkte konnten durch die Gabe des konventionellen Kontrolldüngers erzielt werden (Abb. 4.33 a). Ebenso zeigten auch die Fe-Frachten eine deutliche Abhängigkeit von der verfolgten P-Fällungsstrategie. Für die aus KSA 2 (P-Fällung mit Fe) hergestellten Varianten wurden Fe-Frachten berechnet, die ein Vielfaches über denen der KSA 1-Varianten lagen (Abb. 4.33 f). Für As wurden ebenfalls für die KSA 2-Varianten höhere Frachten berechnet; mit Ausnahme von KSA 1/CaCl₂ (dir) und KSA 2/CaCl₂ (dir) +S lagen die Frachten der Kontrollvariante unter jenen der aschebasierten Varianten (Abb. 4.33 b). Wie zu erwarten, gelangten durch die Düngung mit der konventionellen SSP-Variante mit Abstand die höchsten Cd-Mengen in das Versuchssubstrat. Bezüglich der aschebasierten Varianten lagen die Frachten der aus indirekter Beheizung stammenden KSA 2 hergestellten Varianten unter denen der aus direkter Beheizung stammenden KSA 2-Varianten sowie den KSA 1-Varianten (Abb. 4.33 c). Für Cr und Ni wurden tendenziell höhere Frachten infolge der Düngung mit aus KSA 2 hergestellten Varianten kalkuliert, während Pb in höherem Maße durch die aus direkt beheizter Asche hergestellten Varianten ins Substrat gelangte (Abb. 4.33 d, g, h). Die Höhe der Cu- und Zn-Frachten war ebenfalls weniger von der verwendeten Klärschlammasche, sondern von der jeweiligen Beheizungstechnik abhängig. Durch die Gabe von im direkt beheizten Drehrohrofen behandelten Varianten waren höhere Frachten dieser Elemente zu verzeichnen als von indirekt beheizten Varianten (Abb. 4.33 e, i).

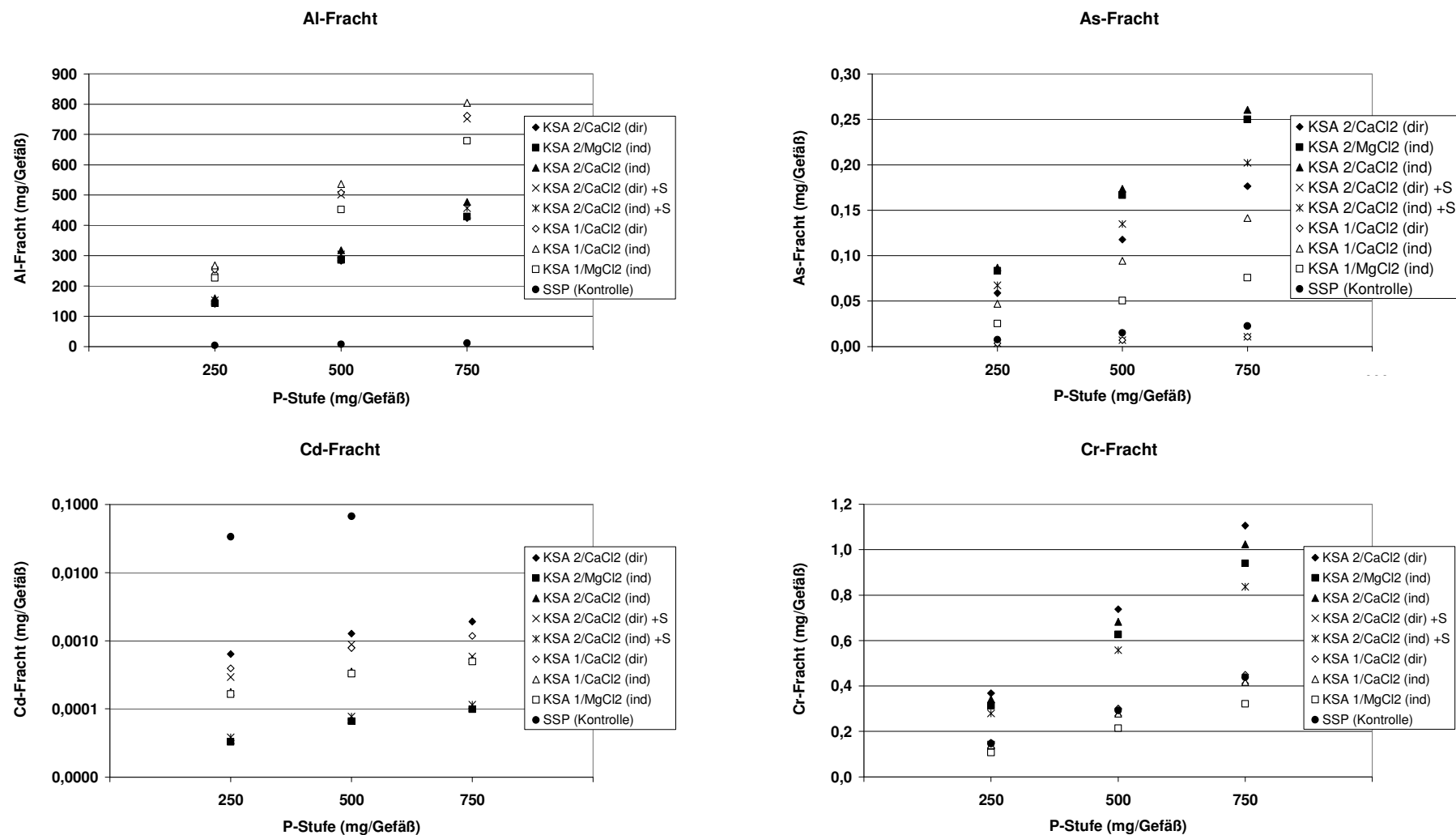


Abb. 4.33 a-d: Kalkulierte Al-, As-, Cd- und Cr-Frachten (mg/Gefäß) in Abhängigkeit von steigenden P-Stufen bei Düngung mit verschiedenen aschebasierten Produkten und einem SSP-Kontrolldünger (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)
(Beachte: logarithmische Skalierung für Cd)

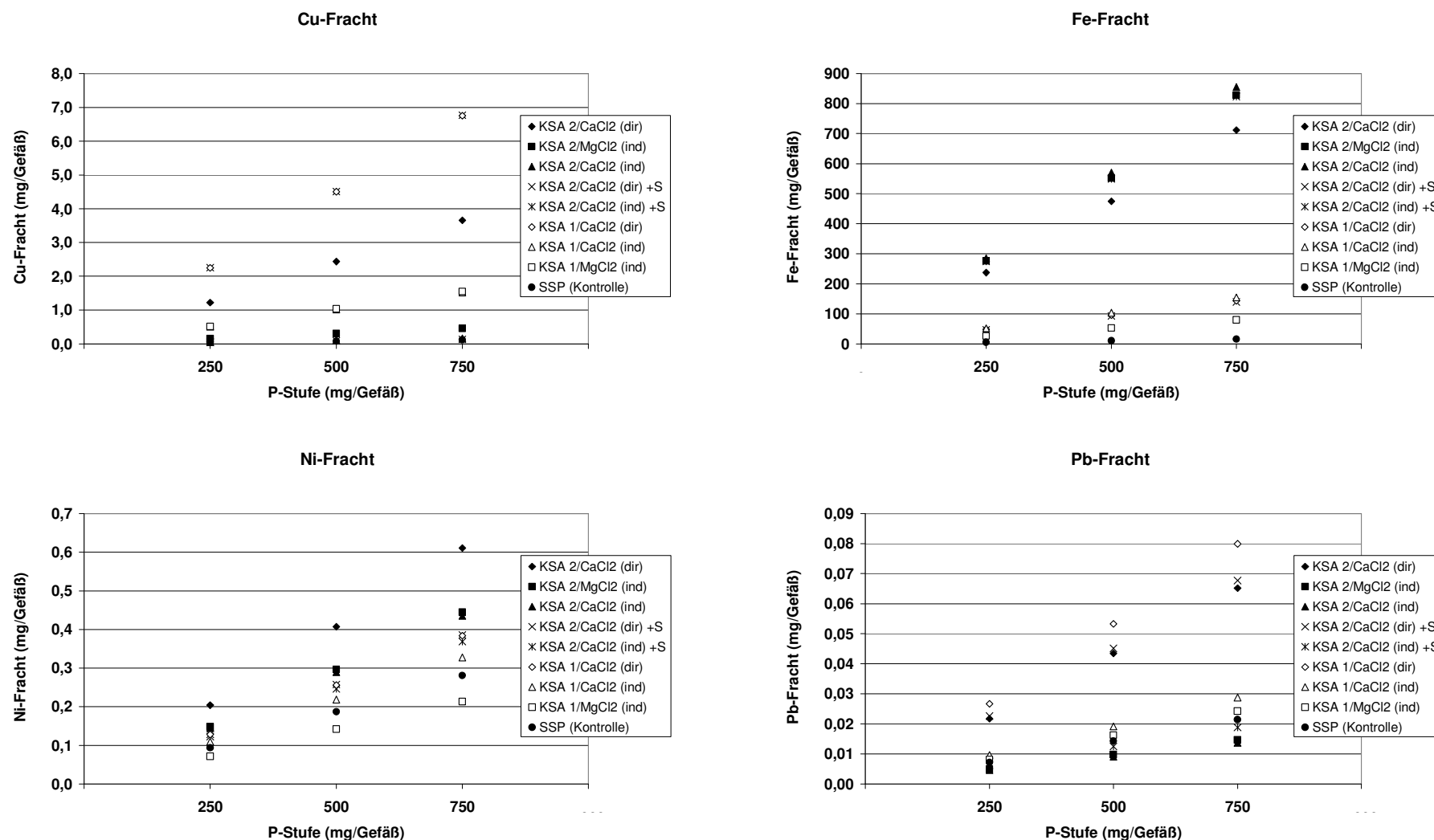


Abb. 4.33 e-h: Kalkulierte Cu-, Fe-, Ni- und Pb-Frachten (mg/Gefäß) in Abhängigkeit von steigenden P-Stufen bei Düngung mit verschiedenen aschebasierten Produkten und einem SSP-Kontrolldünger (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

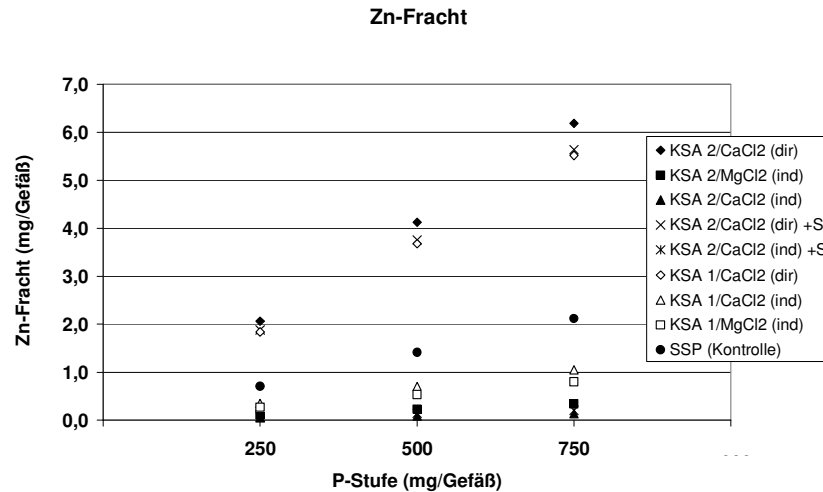


Abb. 4.33 i: Kalkulierte Zn-Frachten (mg/Gefäß) in Abhängigkeit von steigenden P-Stufen bei Düngung mit verschiedenen aschebasierten Produkten und einem SSP-Kontrolldünger (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

4.4.2 Schwermetallgehalte im Versuchssubstrat nach der Ernte (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

Tendenziell lagen nach der Ernte im Substrat der gedüngten Varianten höhere königswasserlösliche Schwermetallgehalte vor als im Substrat der ungedüngten (P-Null)-Variante. Auffällig waren aber insbesondere die hohen königswasserlöslichen Fe-Gehalte der P-Nullvariante, aber auch jene von Cd und Cu, die die Gehalte einiger gedüngter Varianten überschritten. Möglicherweise wurden diese Elemente von den gedüngten Varianten aufgrund einer besseren Entwicklung der Pflanzen verstärkt von den Wurzeln aus dem Substrat aufgenommen, sodass die Elementgehalte im Substrat nach der Ernte niedriger als im Substrat der P-Nullvariante waren. Für die gedüngten Varianten zeigte sich, wie sich schon durch die kalkulierten Schwermetallfrachten angedeutet hatte, dass einige Elemente je nach Düngervariante in unterschiedlich hohen Konzentrationen im Versuchssubstrat nach der Ernte vorliegen (Abb. 4.34 a-i). Allerdings konnte für Al und Fe der in den Kalkulationen eindeutige Einfluss der verwendeten Fällungschemikalie auf die Frucht infolge der P-Düngung nicht in allen Fällen auch anhand der Gehalte des Versuchssubstrates zu Versuchsende nachvollzogen werden (Abb. 4.34 a, f). Nur tendenziell war zu erkennen, dass im Substrat der Al-reichen KSA 1-Varianten die Al-Gehalte höher waren und im Substrat der Fe-reichen KSA 2-Varianten die Fe-Gehalte. Auffällig waren die hohen tatsächlichen Al- und Fe-Gehalte im Substrat der SSP-Kontrollvariante, die sich durch vergleichsweise niedrige kalkulierte Frachten dieser beiden Elemente auszeichnete. Möglicherweise bildeten diese Elemente aufgrund der raschen P-Löslichkeit der SSP-Variante schlecht verfügbare

Phosphorverbindungen und wurden daher von den Pflanzen nur in geringem Maße aufgenommen und verblieben im Substrat. Gegen diese Vermutung spricht allerdings, dass in der oberirdischen Pflanzenmasse der SSP-Variante keine niedrigeren Al- und Fe-Gehalte als in jenen der aschebasierten Varianten messbar waren (siehe Abb. 4.34 a und f). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Wurzeln der Versuchspflanzen nicht analysiert. Daher können keine Aussagen über die Al- und Fe-Gehalte der Maiswurzeln, die die Annahme der Bildung schlecht verfügbarer Al-P und Fe-P-Verbindungen möglicherweise unterstützt oder aber entkräftet hätten, getätigt werden.

Die kalkulierten hohen Cd-Frachten infolge der Gabe der SSP-Kontrolle wurden durch die hohen realen Cd-Gehalte im Versuchssubstrat nach Versuchsende nur in der höchsten P-Stufe (750) widergespiegelt. Des weiteren lagen die Cd-Gehalte der KSA 1-Varianten tendenziell über denen der KSA 2-Varianten, was der in Abb. 4.33 c dargestellten Kalkulation entspricht (Abb. 4.34c).

Auch die Cu-Gehalte der KSA 1-Varianten überschritten in fast allen Fällen jene der KSA 2-Varianten (Abb. 4.34 e).

Für die Elemente As, Cr, Ni und Pb wurden dagegen tendenziell (As, Ni, Pb) bzw. im Fall von Chrom höhere Konzentrationen im Versuchssubstrat der KSA 2-Varianten ermittelt (Abb. 4.34 b, g, h).

Für Zn bestand offenbar kein Zusammenhang zwischen dem königswasserlöslichen Schwermetallgehalt im Versuchssubstrat und den verschiedenen Düngevarianten (Abb. 4.34 i).

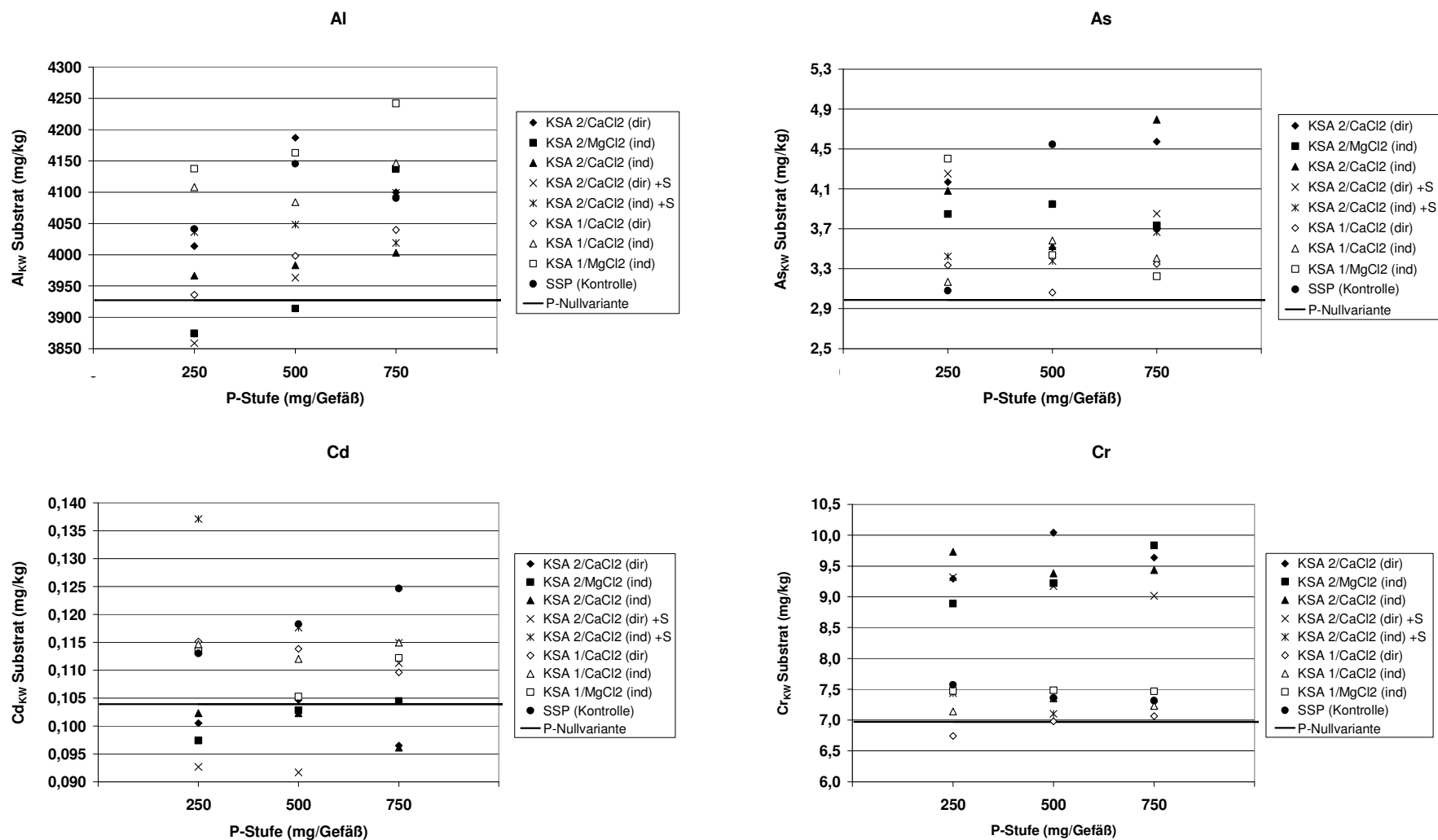


Abb. 4.34 a-d: Analytierte Al, As-, Cd-, und Cr-Konzentration (KW-extrahierbar) im Versuchssubstrat nach der Ernte in Abhängigkeit von der P-Stufe (nach Düngevarianten getrennt) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

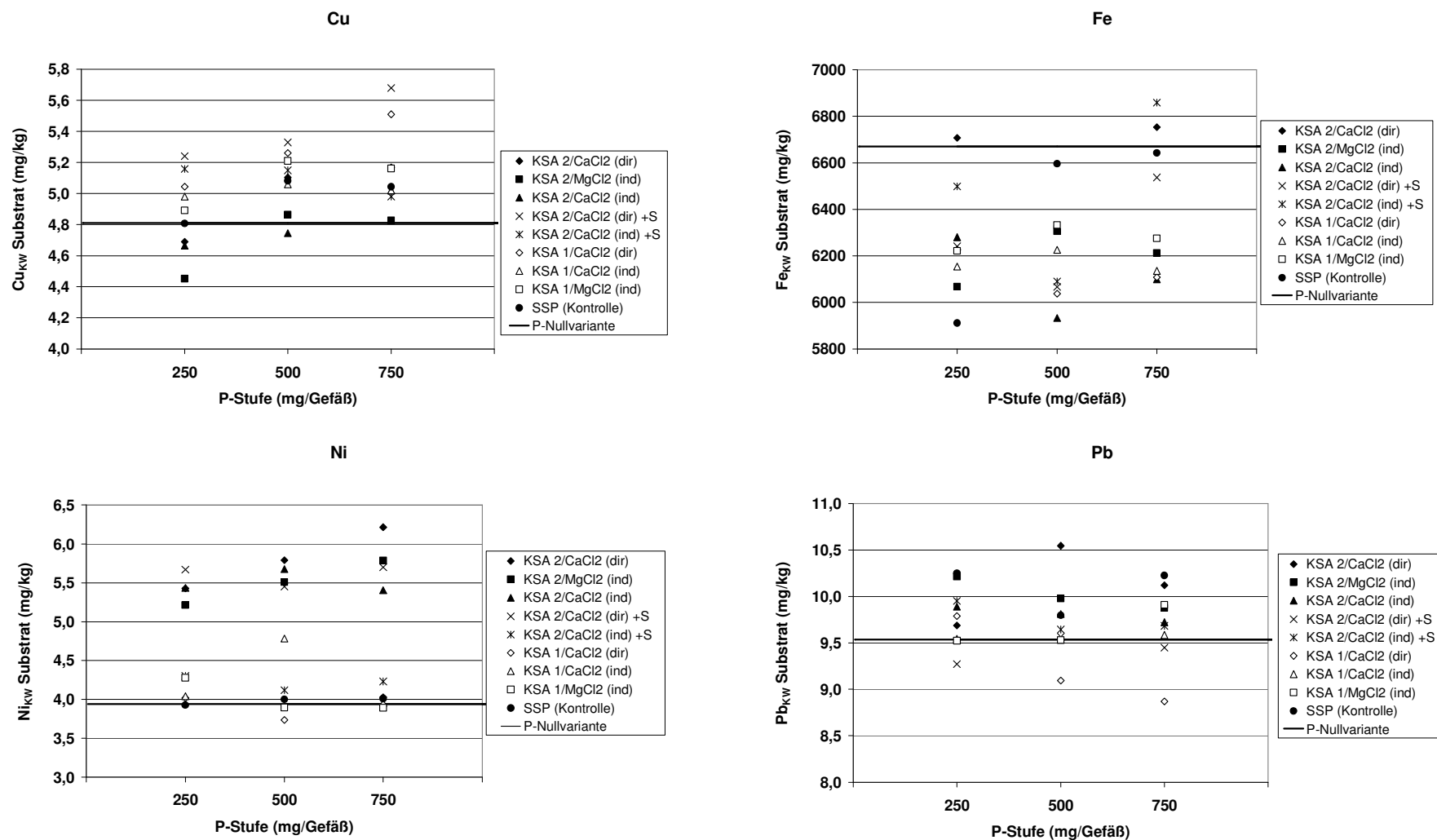


Abb. 4.34 e-h: Analytierte Cu, Cr-, Fe-, und Ni-Konzentration (KW-extrahierbar) im Versuchssubstrat nach der Ernte in Abhängigkeit von der P-Stufe (nach Düngevarianten getrennt) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

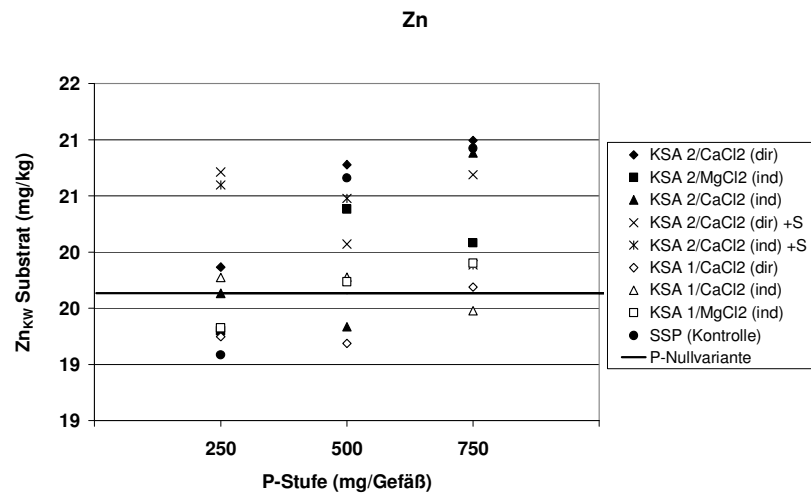


Abb. 4.34 i: Analysierte Zn-Konzentration (KW-extrahierbar) im Versuchssubstrat nach der Ernte in Abhängigkeit von der P-Stufe (nach Düngevarianten getrennt) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

4.4.3 Zusammenhang zwischen den kalkulierten und den königswasserlöslichen

Schwermetallgehalten im Versuchssubstrat nach der Ernte

Aufgrund der berechneten Schwermetallfracht durch P-Düngung (siehe Kapitel 4.4.1) konnten unter Berücksichtigung der geogenen Grundbelastung des Versuchssubstrates (Schwermetallgehalte vor Versuchsbeginn, d.h. ohne Düngergabe) die Schwermetallgehalte jeder Variante zu Versuchsbeginn für jede P-Stufe kalkuliert werden. Diese kalkulierten Anfangsgehalte (Düngerfracht + geogene Grundbelastung [GB]) wurden zusammen mit den zum Erntezeitpunkt analysierten königswasserlöslichen Schwermetallgehalten (SM_{KW}) des Versuchssubstrates betrachtet. Dabei konnte für die Elemente Cr ($r=0,495^{**}$), Cu ($r=0,796^{**}$) und Ni ($r=0,507^{**}$) ein statistisch hoch signifikanter Zusammenhang zwischen den kalkulierten und gemessenen Gehalten im Substrat festgestellt werden (siehe dazu auch Tab. A. 15 im Anhang dieser Arbeit). Die gefundenen Zusammenhänge sind im Folgenden im Streudiagramm dargestellt und mittels Regressionsanalyse quantifiziert (Abb. 4.35 a-c).

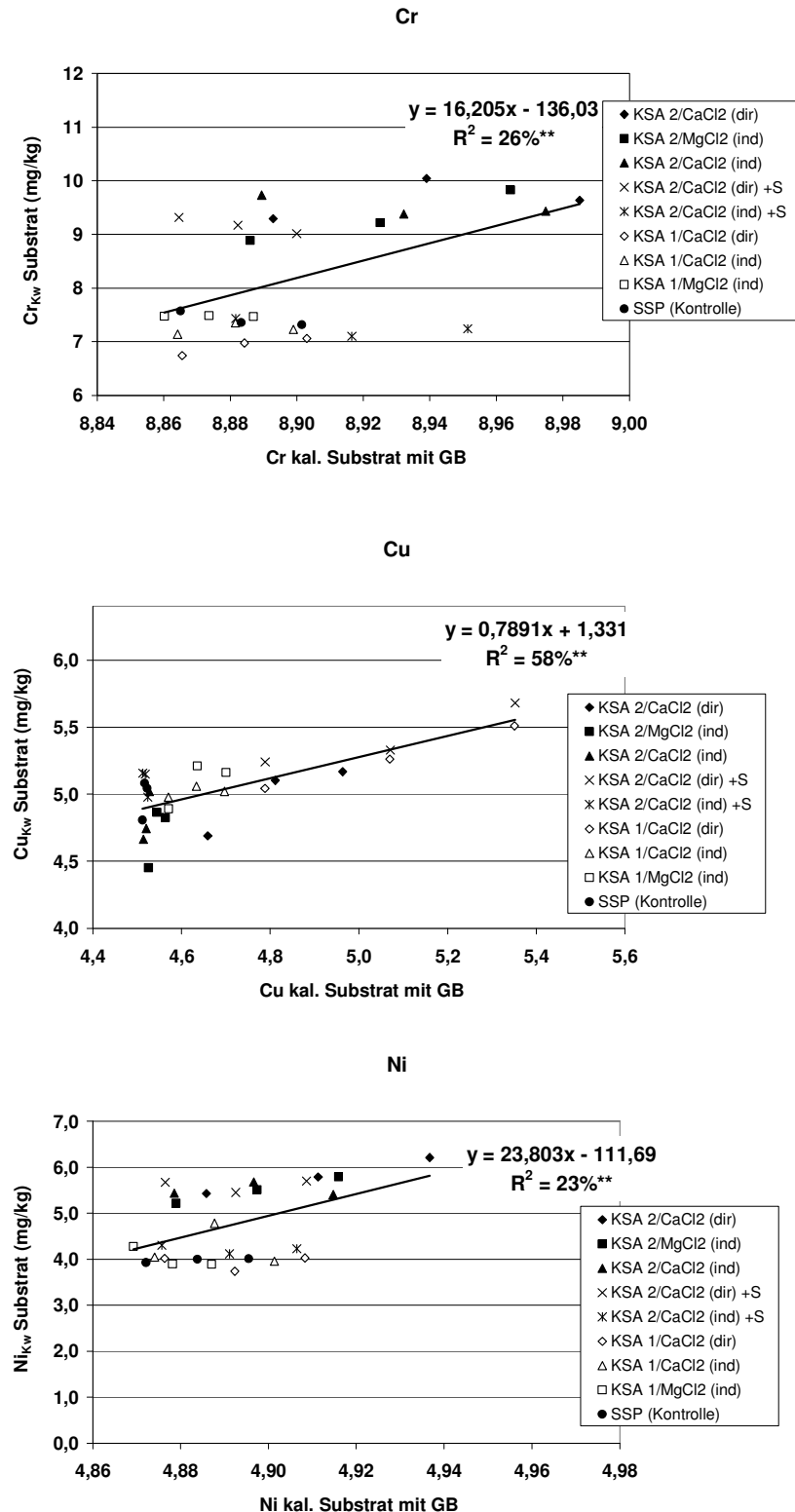


Abb. 4.35 a-c: Analytierte Cr-, Cu-, und Ni-Gehalte(KW-extrahierbar) im Versuchssubstrat nach der Ernte in Abhängigkeit von der „kalkulierten SM-Konzentration mit Grundbelastung“ (kal. m. GB) zu Versuchsbeginn (nach Düngewarianten getrennt) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

Fazit: Die Kalkulation der durch die Gabe thermochemisch behandelter Klärschlammaschen ins Substrat eingebrachten Schwermetallfrachten zeigt, dass die verfolgte Fällungsstrategie einen großen Einfluss auf die Al- und Fe-Frachten hat. Darüber hinaus sind auch für weitere Schwermetalle unterschiedlich hohe Frachten je nach verwendeter Ausgangsasche, Beheizungstechnik und verfolgter Fällungsstrategie zu beobachten. Die Analyse der Schwermetallgehalte im Versuchssubstrat nach der Ernte zeigt, dass die realen Gehalte im Substrat nur die kalkulierten Gehalte von Cr, Cu und Ni widerspiegeln.

4.4.4 Zusammenhang zwischen Fe- und Al-Fracht bzw. Fe- und Al-Gehalt im Versuchssubstrat nach der Düngung und der Düngewirkung von thermochemisch behandelten Klärschlammaschen

Mit Hilfe einer Korrelations- und anschließender Regressionsanalyse wurde für die Ergebnisse des Gefäßversuches mit aschebasierten P-Düngern untersucht, ob Unterschiede in der Düngewirkung (Trockenmasseertrag, P-Aufnahme, P_{CAL} -Gehalt im Substrat) auf die Fe- und Al-Frachten oder aber die königswasserlöslichen Fe- und Al-Gehalte im Substrat nach der Ernte zurückzuführen sind. Zwischen der Fe-Fracht durch Düngung bzw. den königswasserlöslichen Fe-Gehalten und den oben genannten Parametern der Düngewirkung bestanden keine statistisch signifikanten Korrelationen (Tab. 4.11).

Tab. 4.11: Korrelation (Pearson) zwischen der Fe-Fracht bzw. Fe-Gehalten (KW) im Substrat im Boden und der Düngewirkung (Trockenmasseertrag, P-Aufnahme, P_{CAL} -Gehalt) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

	Fe-Fracht durch P-Düngung		analysierte Fe-Gehalte im Versuchssubstrat nach der Ernte	
	Korrelationskoeffizient (r)	Signifikanz (p)	Korrelationskoeffizient (r)	Signifikanz (p)
Trockenmasseertrag	0,126	n.s.	0,059	n.s.
P-Aufnahme	-0,175	n.s.	-0,194	n.s.
P_{CAL}	-0,148	n.s.	0,064	n.s.

Auch für die Aluminiumfrachten durch P-Düngung sowie die königswasserlöslichen Al-Gehalte im Substrat nach der Ernte konnten nur sehr schwache bis schwache, in fast allen Fällen nicht signifikante Korrelationen mit der beobachteten Düngewirkung festgestellt werden (Tab. 4.12). Einzige Ausnahme bildete der signifikante Zusammenhang zwischen dem P_{CAL} - und den analysierten Al_{KW} -Gehalten im Substrat nach der Ernte. Daher wird nur

dieser folgend im Streudiagramm dargestellt und mittels linearer Regression quantifiziert (Abb. 4.36).

Tab. 4.12: Korrelation (Pearson) zwischen der Al-Fracht bzw. Al-Gehalten (KW) im Substrat im Boden und der Düngewirkung (Trockenmasseertrag, P-Aufnahme, P_{CAL}-Gehalt) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

	Al-Fracht durch P-Düngung		analysierte Al-Gehalte im Versuchssubstrat nach der Ernte	
	Korrelationskoeffizient	Signifikanz	Korrelationskoeffizient	Signifikanz
Trockenmasseertrag	-0,044	n.s.	0,150	n.s.
P-Aufnahme	-0,268	n.s.	0,298	n.s.
P_{CAL}	-0,194	n.s.	0,381*	0,050

* Korrelation ist signifikant auf einem 0,01 Level (zweiseitig)

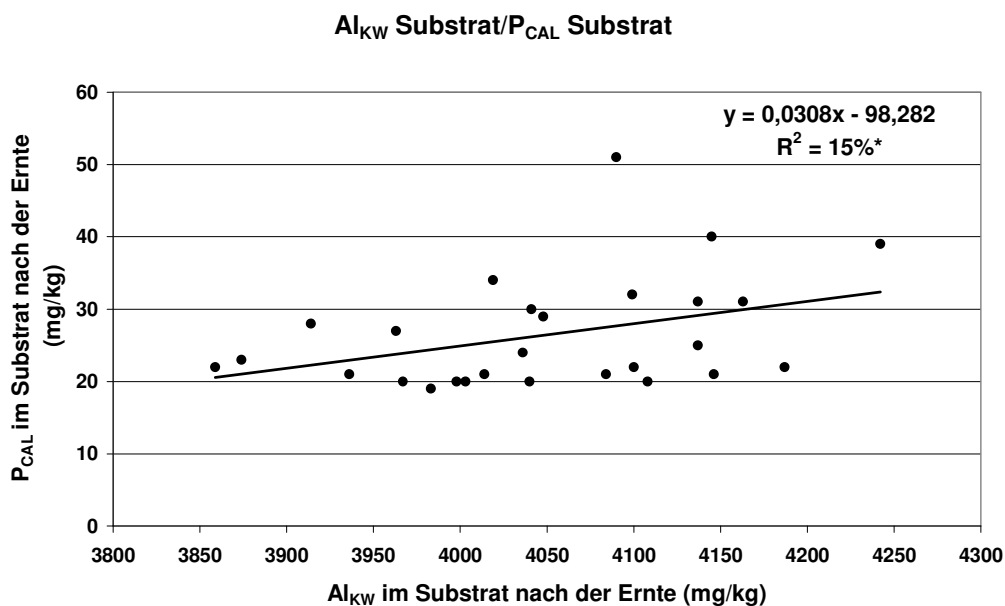


Abb. 4.36: P_{CAL}-Gehalt im Substrat nach der Ernte in Abhängigkeit von den königswasserlöslichen Al-Gehalten im Substrat nach der Ernte (Regression über alle Dünger) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

4.4.5 Schwermetallkonzentrationen im oberirdischen Teil der Versuchspflanzen des Versuches mit aschebasierten P-Düngern (Mais und Weizen)

Bei dem Vergleich der Schwermetallgehalte im oberirdischen Teil der gedüngten mit jenen der ungedüngten Varianten fielen die hohen Al-, Cd-, Cu-, Pb-, Ni-, und Zn-Gehalte der P-Nullvariante auf, die die Gehalte einiger der gedüngten Varianten überschritten. Die P-Stufen

zeigten grundsätzlich keinen eindeutigen Einfluss auf den Schwermetallgehalt in den Versuchspflanzen (Abb. 4.37 a-i). Eine Ausnahme stellte das Element Kupfer dar, hier konnten für alle Varianten abnehmende Schwermetallgehalte mit steigender P-Stufe ermittelt werden (Abb. 4.37 e). Auch für Chrom war eine Tendenz zu niedrigeren Gehalten in der oberirdischen Pflanzenmasse mit steigenden P-Stufen zu beobachten (Abb. 4.37 d). Die Cd-Gehalte in den mit SSP-gedüngten Maispflanzen lagen deutlich über jenen der mit den behandelten Aschen versorgten Varianten. Allerdings war kein Zusammenhang zwischen dem Cadmiumgehalt in den Versuchspflanzen und der P-Stufe zu erkennen (Abb. 4.37 c). Die Wurzeln der Versuchspflanzen konnten im Rahmen dieser Arbeit leider nicht analysiert werden, hier wäre ein anderes Ergebnis als für die oberirdische Pflanzenasse erwartet worden (siehe dazu auch die Diskussion Kapitel 5.5).

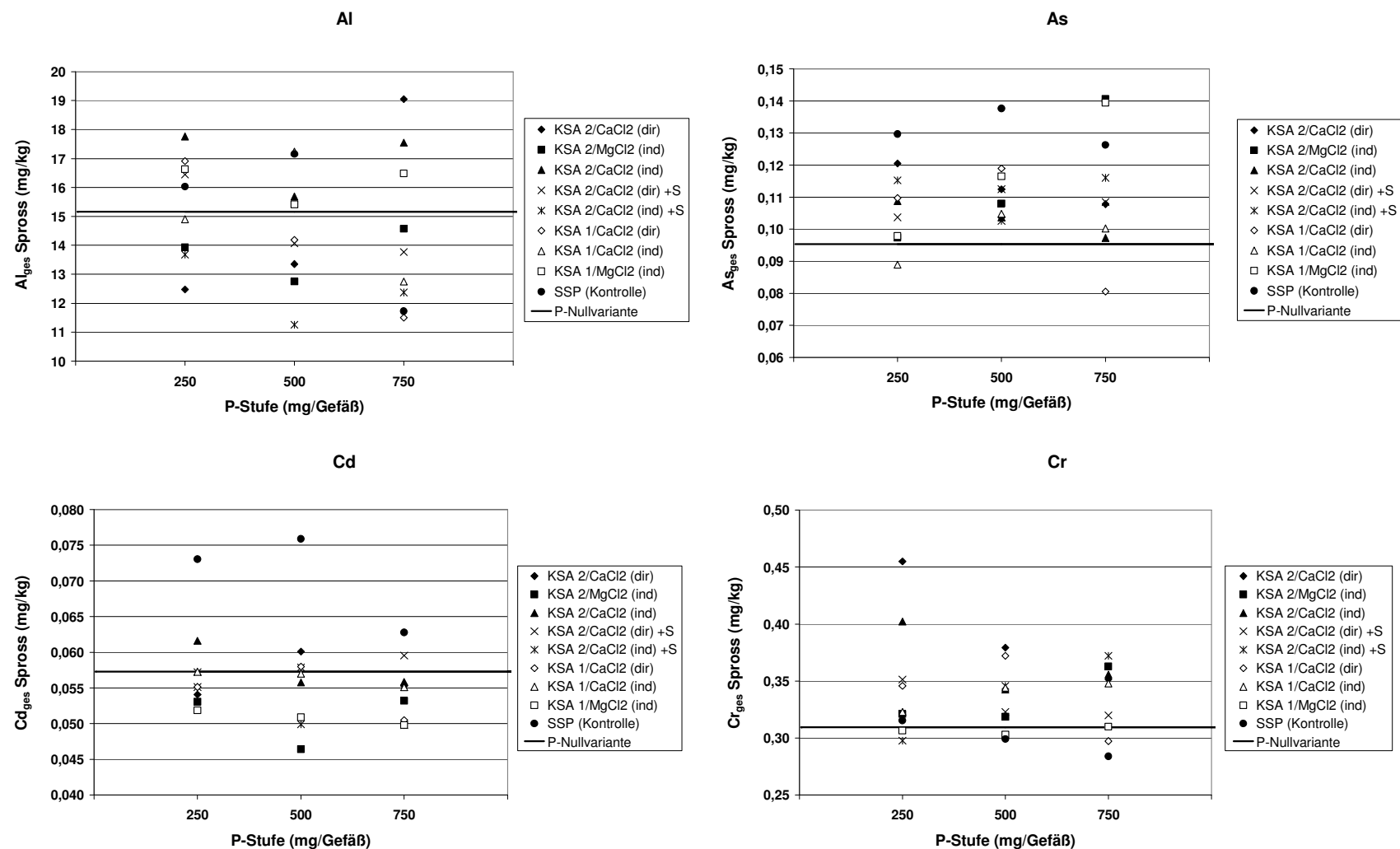


Abb. 4.37 a-d: Analysierte Al-, As-, Cd- und Cr-Konzentration (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Mais) zum Erntezeitpunkt in Abhängigkeit von der P-Stufe (nach Düngevarianten getrennt) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

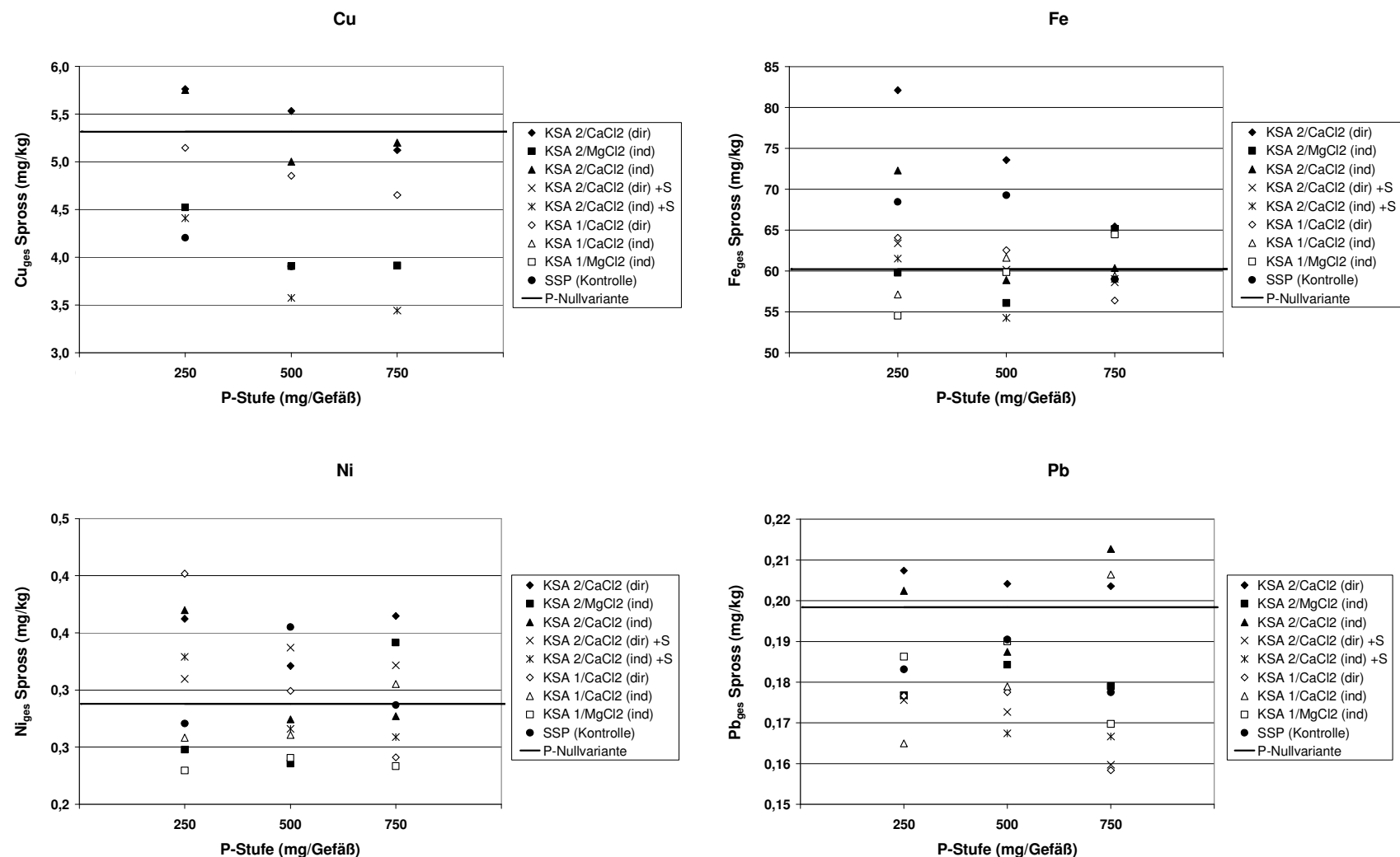


Abb. 4.37 e-h: Analysierte Cu-, Fe-, Ni- und Pb-Konzentration in der oberirdischen Pflanzenmasse (Mais) zum Erntezeitpunkt in Abhängigkeit von der P-Stufe (nach Düngevarianten getrennt) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

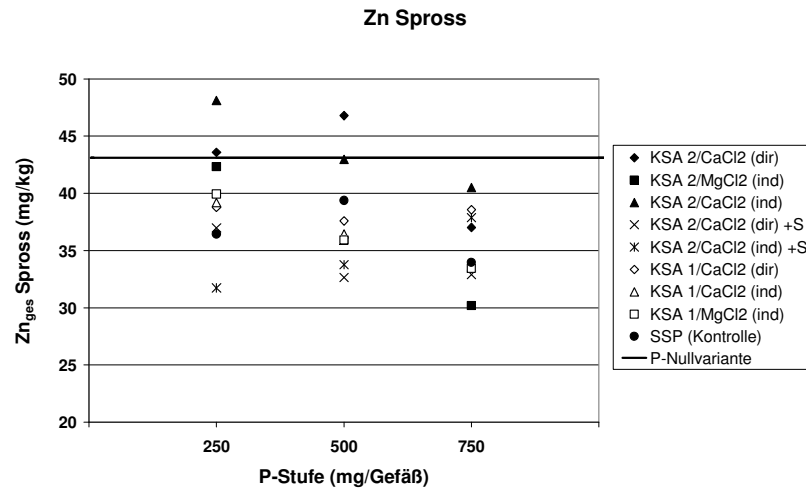


Abb. 4.37 i: Analysierte Zn-Konzentration in der oberirdischen Pflanzenmasse (Mais) zum Erntezeitpunkt in Abhängigkeit von der P-Stufe (nach Düngevarianten getrennt) (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

4.4.6 Zusammenhang zwischen P- und SM-Gehalten in der oberirdischen Pflanzenmasse (Mais)

Mittels Korrelations- und Regressionsanalyse wurde untersucht, ob ein signifikanter Zusammenhang zwischen den P- und Schwermetallgehalten im Spross der Versuchspflanzen nach der Ernte besteht. Je nach Element und Variante war der Zusammenhang unterschiedlich deutlich. Meist wurden, wenn überhaupt, nur sehr schwach bis schwach positive Zusammenhänge beobachtet. Die Berechnung des Korrelationskoeffizienten zeigte, dass diese Zusammenhänge für die Elemente As und Pb auf einem statistisch signifikanten bzw. für Cd, Fe und Ni auf einem statistisch hoch signifikanten Niveau lagen (siehe dazu auch Tab. A.16 im Anhang dieser Arbeit). Diese Zusammenhänge wurden im Streudiagramm dargestellt und mittels Regressionsanalyse quantifiziert (Abb. 4.38 a-e). Möglicherweise hängt eine gute P-Verfügbarkeit gleichzeitig mit einer ebenfalls guten Pflanzenverfügbarkeit dieser Elemente zusammen, oder die gute P-Verfügbarkeit führte zu einer schnelleren Wurzelentwicklung, wodurch verschiedene Elemente, darunter auch diese Schwermetalle, verstärkt aufgenommen werden konnten. Diesen Vermutungen widerspricht allerdings die Beobachtung, dass in der oberirdischen Pflanzenmasse der SSP-Variante steigende P-Gehalte im Pflanzenspross mit geringeren Cr-, Cu- und Fe-Gehalten verbunden waren.

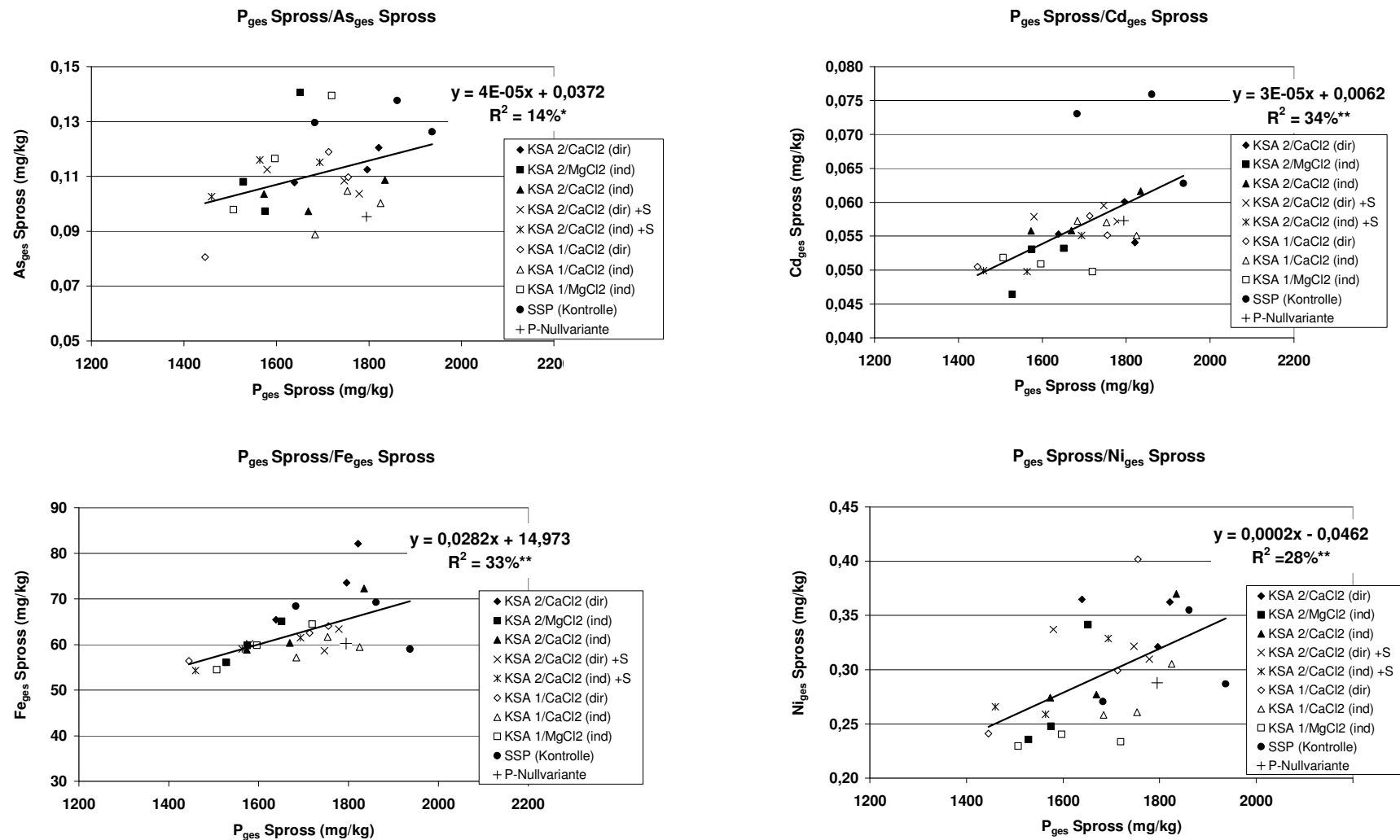


Abb. 4.38 a-d: Zusammenhang zwischen der P- und der As-, Cd-, Fe- und Ni-Konzentration in der oberirdischen Pflanzenmasse (Mais) zum Erntezeitpunkt (Versuch mit aschebasierten P-Düngern) (Regression über alle Varianten)

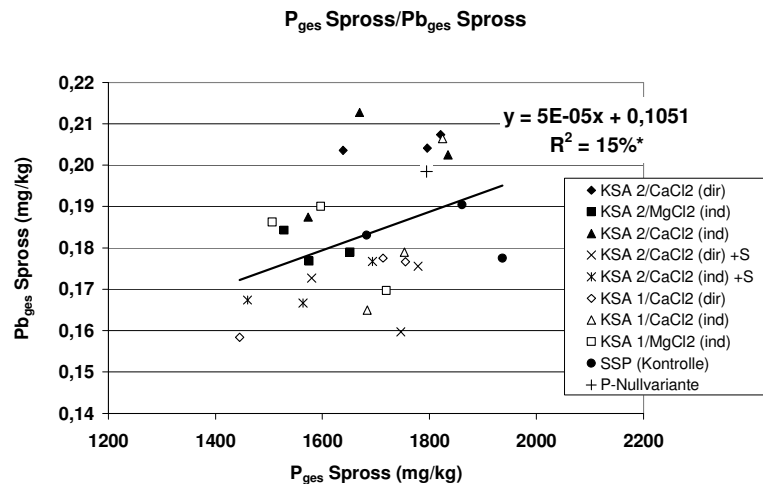


Abb. 4.38 e: Zusammenhang zwischen der P- und der Pb-Konzentration in der oberirdischen Pflanzenmasse (Mais) zum Erntezeitpunkt (Versuch mit aschebasierten P-Düngern) (Regression über alle Varianten)

4.4.7 Zusammenhang zwischen königswasserlöslichen Schwermetallgehalten im

Versuchssubstrat und in den Versuchspflanzen zu Versuchsende

Mittels Korrelationsanalyse wurde untersucht, ob ein Zusammenhang zwischen den königswasserlöslichen Schwermetallgehalten im Versuchssubstrat nach der Ernte und dem Schwermetallgehalt im oberirdischen Teil der Maispflanzen bestand. Dabei war nur für das Element Chrom ein statistisch signifikanter Zusammenhang ($r = 0,491^{**}$) erkennbar (siehe dazu auch Tab. A.17 im Anhang dieser Arbeit). Dieser Zusammenhang ist in Abb. 4.39 im Streudiagramm dargestellt und mittels linearer Regression quantifiziert. Für Chrom lassen sich bezüglich der königswasserlöslichen Gehalte im Substrat zwei Gruppen bilden (durch Kreise dargestellt). In der ersten Gruppe lassen sich die Varianten der KSA 1, die aus der direkten Beheizung stammende, teilaufgeschlossene KSA 2 und die SSP-Variante zusammenfassen. Die zweite Gruppe besteht aus den nicht aufgeschlossenen KSA 2-Varianten und der aus indirekter Beheizung stammenden teilaufgeschlossenen Asche. Auf die Darstellung der übrigen, nur schwachen und durchweg nicht signifikanten Korrelationen wird an dieser Stelle verzichtet.

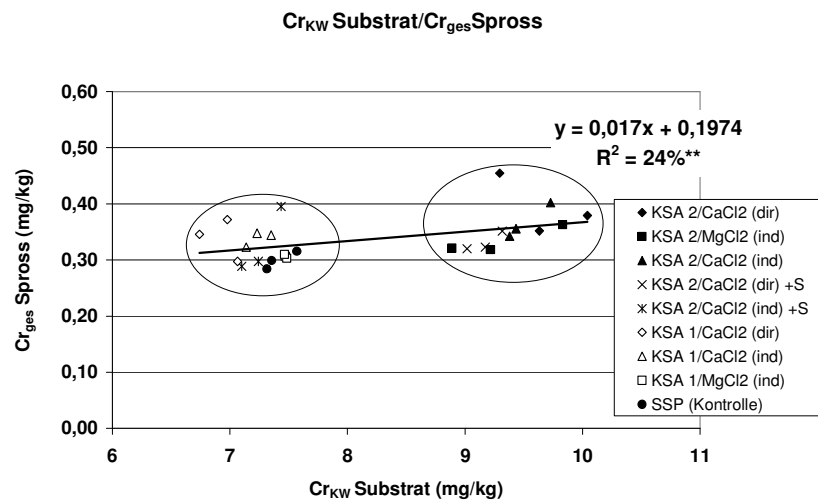


Abb. 4.39: Cr-Konzentration in der oberirdischen Pflanzenmasse (Mais) zum Erntezeitpunkt in Abhängigkeit der SM_{KW} -Gehalte im Substrat (Versuch mit aschebasierten P-Düngern) (Regression über alle Varianten)

Zwischen den kalkulierten Elementfrachten und den Elementgehalten im Spross der Pflanzen war – mit Ausnahme des Elementes Cd ($r=0,635^{**}$) – kein signifikanter Zusammenhang zu erkennen (siehe dazu auch Tab. A.18 im Anhang dieser Arbeit). Die Cadmiumgehalte stiegen tendenziell mit steigender kalkulierter Cd-Fracht an. Zwar war der Zusammenhang nur schwach, dennoch lag er auf einem statistisch hochsignifikanten Niveau (Abb. 4.40). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Cd-Frachten aufgrund der thermochemischen Behandlung auf einem ähnlich niedrigen Niveau lagen.

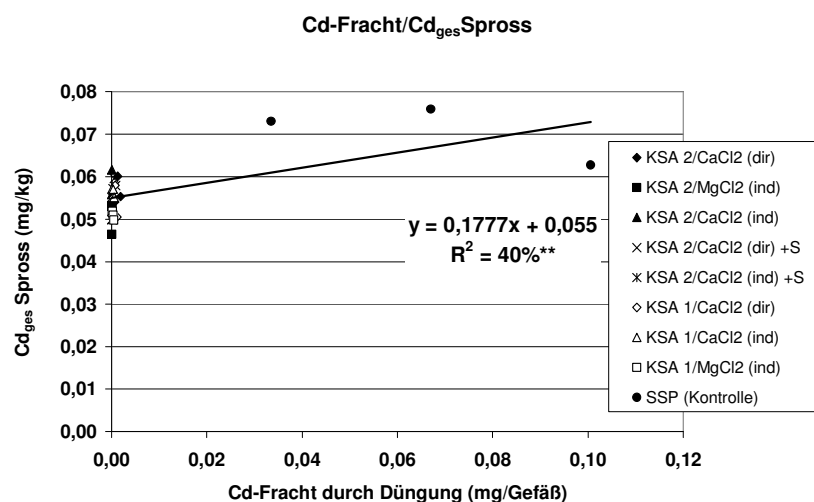


Abb. 4.40: Cd-Konzentrationen im Spross der Maispflanzen zum Entzeitpunkt in Abhängigkeit von der Fracht (mg/Gefäß) infolge von P-Düngung (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

Fazit: Mit Ausnahme der Kupfergehalte haben steigende P-Stufen und damit auch steigende Schwermetallfrachten keinen Einfluss auf die Schwermetallkonzentrationen in der oberirdischen Pflanzenmasse, was aufgrund der im Vergleich zur geogenen Belastung des Versuchsbodens geringen Frachten, sowie der für die meisten Schwermetalle wirkenden Wurzel-Spross-Barriere (siehe dazu auch Kap. 5.5) auch nicht zu erwarten war. Wie bereits erwähnt, wurden die Wurzeln der Versuchspflanzen nicht untersucht, so dass bezüglich der Wurzelgehalte keine Aussagen möglich sind. Allerdings spielen die Wurzelgehalte für oberirdische Kulturen aus humantoxikologischer Sicht eine geringere Rolle als die Sprossgehalte. Ein statistisch signifikanter Zusammenhang zwischen den P_{ges} - und SM_{ges} -Gehalten in den Versuchspflanzen besteht für die Elemente As, Cd, Fe, Ni und Pb. Ein signifikanter Zusammenhang zwischen den analysierten Schwermetallgehalten im Substrat und in der oberirdischen Pflanzenmasse konnte nur für das Element Chrom ermittelt werden, zwischen den kalkulierten Frachten und den Pflanzengehalten war für Cadmium ein statistisch signifikanter Zusammenhang erkennbar. Die kalkulierten hohen Cd-Frachten des SSP spiegelten sich in erhöhten Cd-Gehalten in den oberirdischen Pflanzenmasse wider.

4.4.8 Sortenspezifische Schwermetallaufnahme zweier Winterweizensorten

Während die Gehalte von einigen der analysierten Elemente in den zwei verschiedenen Weizensorten „Disponent“ und „Monopol“ in teilweise signifikant unterschiedlichen Konzentrationen im Spross vorlagen, konnte für andere Elementgehalte wiederum kein Einfluss der Sorte festgestellt werden (Abb. 4.41-4.50). Im Falle des Mn-Gehaltes konnte ein sehr deutlicher Unterschied zwischen den zwei Varianten festgestellt werden. In allen Fällen war der Mn-Gehalt der Sorte „Monopol“ höher als jener der Sorte „Disponent“. Die Unterschiede lagen für die Varianten KSA 1/CaCl₂ (ind) und KSA 1/MgCl₂ (ind) sowie für die P-Nullvariante auf einem statistisch signifikanten Niveau (Abb. 4.41).

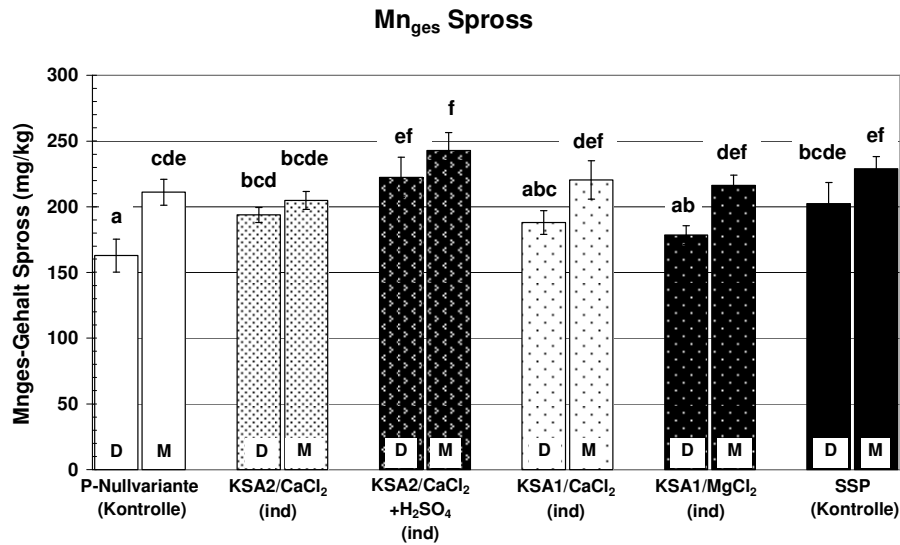


Abb. 4.41: Mn-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)
a b c d e f: Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Auch die Al-Gehalte in der oberirdischen Pflanzenmasse der Monopolvarianten lagen mit Ausnahme der teilaufgeschlossenen Variante über jenen der Disponentvarianten. Statistisch signifikante Unterschiede bezüglich der Al-Gehalte konnten aber nur für die P-Nullvariante und KSA 2/CaCl₂ (ind) +H₂SO₄ festgestellt werden (Abb. 4.42).

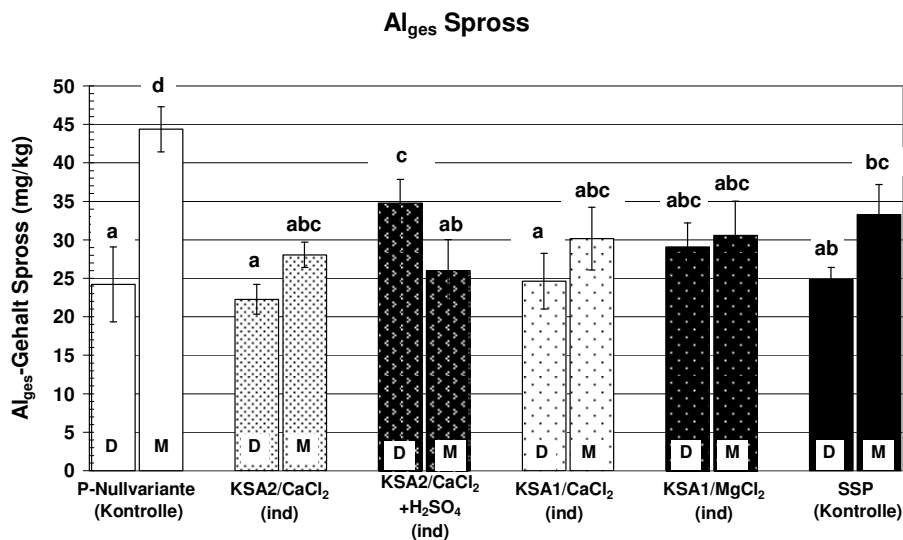


Abb. 4.42: Al-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)
a b c d : Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Die Elemente Chrom, Eisen und Nickel lagen ebenfalls in der oberirdischen Pflanzenmasse der Monopolvarianten (Ausnahme Ni: KSA 2/CaCl₂ (ind) +S) in höheren Konzentrationen vor. Allerdings befanden sich für Chrom und Eisen die Unterschiede nur bei der P-Nullvariante auf einem statistisch signifikanten Niveau. Für Nickel konnte kein signifikant höherer Elementgehalt der Monopolvarianten festgestellt werden (Abb. 4.43, 4.44 und 4.45).

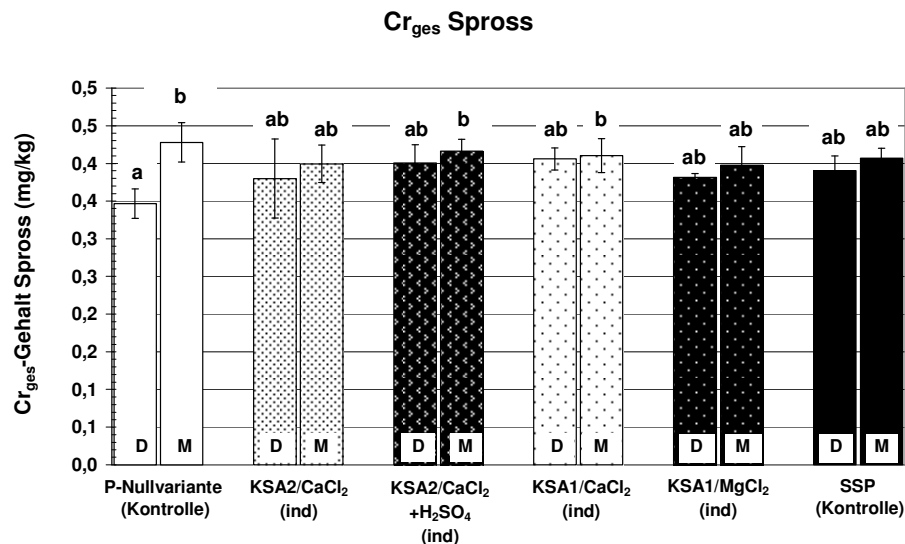


Abb. 4.43: Cr-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)
a b: Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

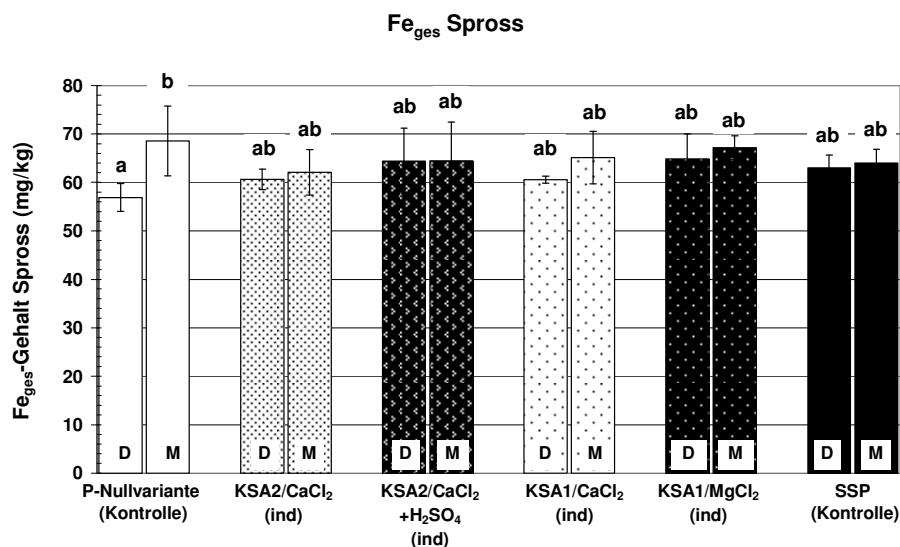


Abb. 4.44: Fe-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) P-Stufe 500 g P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)
a b: Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Der Gehaltsunterschied zwischen den Sorten für die Elemente Mn, Al, Cr und Fe ist bei der P-Nullvariante stärker ausgeprägt ist als bei den gedüngten Varianten. Dies legt nahe, dass vorrangig nicht die durch die Düngung zugeführten Metalle, sondern jene aus dem Bodenvorrat verstärkt aufgenommen wurden. Für diese Annahme spricht auch, dass sich für die jeweilige Weizensorte der Elementgehalt der P-Nullvariante nur in wenigen Fällen signifikant von jenem der Düngevarianten unterschied.

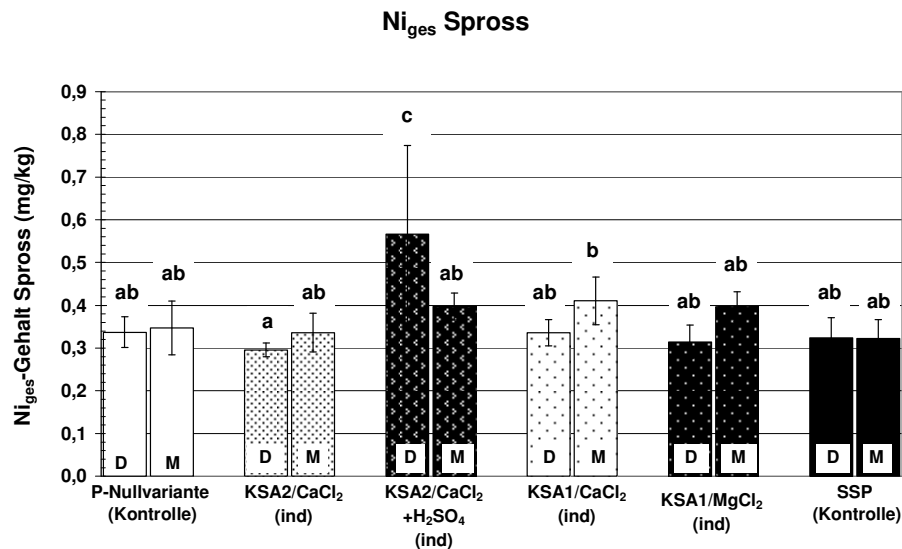


Abb. 4.45: Ni-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

a b c : Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Ebenso wie für die Sorte „Monopol“ war auch für die Sorte „Disponent“ für bestimmte Elemente ein vergleichsweise höherer Gehalt an Schwermetallen in der oberirdischen Pflanzenmasse zu erkennen. So wurde mit Ausnahme der P-Nullvariante im oberirdischen Teil der Weizenpflanzen ein höherer As-Gehalt in den Disponentvarianten ermittelt. Für die Düngevarianten KSA 2/CaC₂ (ind) und KSA 2/CaC₂ (ind)+S war dieser Unterschied statistisch signifikant (Abb. 4.46).

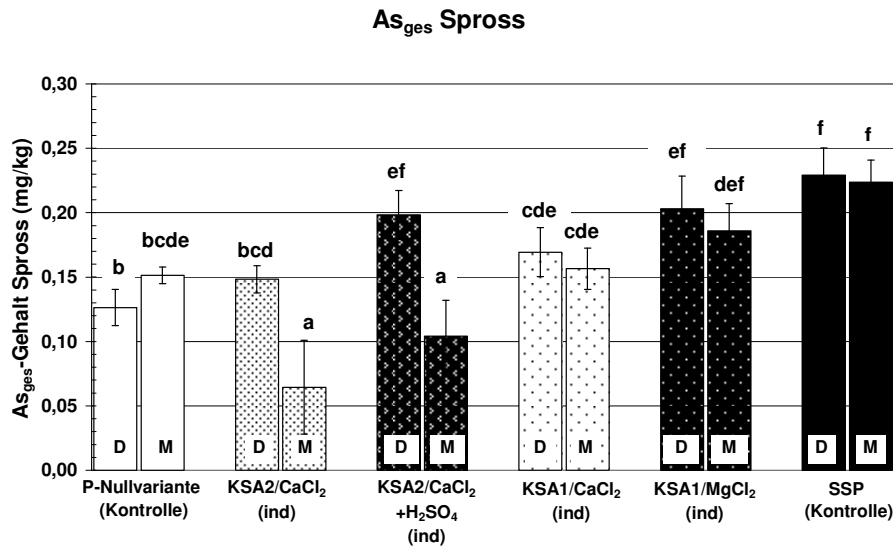


Abb. 4.46: As-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)
a b c d e f: Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Die Disponentvariante wies in allen Fällen signifikant höhere Cd-Sprossgehalte auf, als die Monopol-Variante (Abb. 4.47).

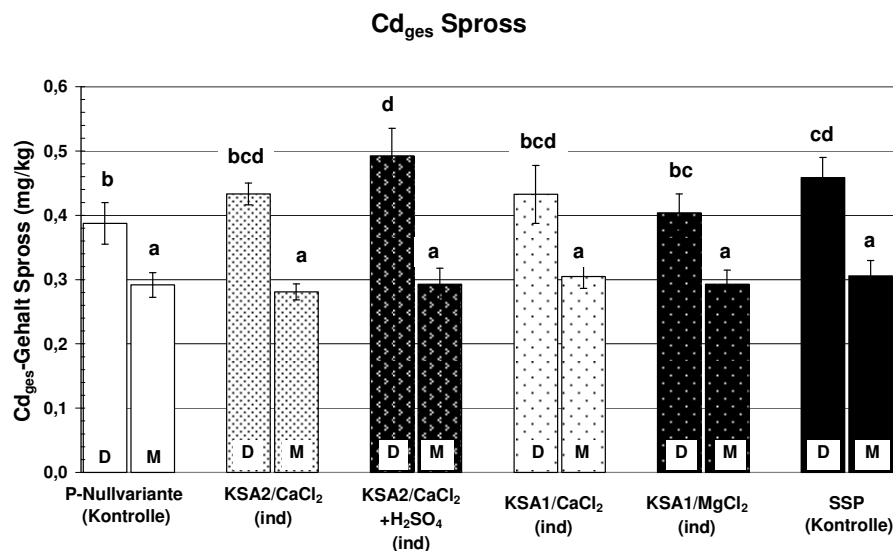


Abb. 4.47: Cd-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)
a b c d: Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Für alle Düngevarianten lagen die Zn-Gehalte des Disponent über jenen des Monopol und mit Ausnahme der Varianten KSA 1/CaCl₂ (ind) und KSA 1/CaCl₂ (ind) auf einem signifikant höheren Niveau (Abb. 4.48).

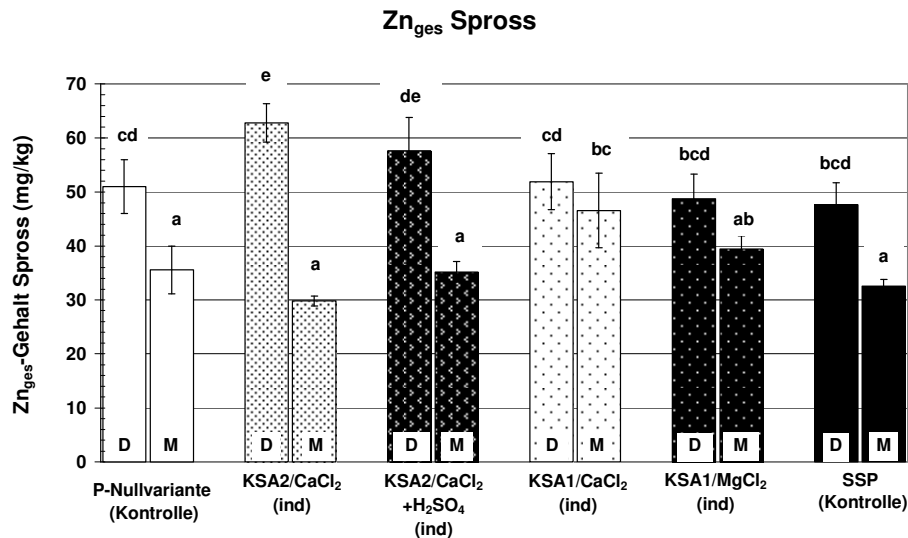


Abb. 4.48: Zn-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)
a b c d e: Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Im Gegensatz zu den oben genannten Elementen war für As, Cd, Ni und Zn ein mehr oder weniger starker Düngereinfluss auf die Elementgehalte im Pflanzenspross zu erkennen. Hier sind nicht mehr bei der P-Nullvariante die stärksten Unterschiede zwischen den Sorten zu erkennen, sondern meist bei einer der gedüngten Varianten. Des weiteren sind vor allem für As und Cd die Aufnahmen von Disponent aus den gedüngten Varianten häufig signifikant höher als die aus der P-Nullvariante.

Auch Kupfer lag mit Ausnahme der Düngevarianten KSA 2/CaCl₂ (ind) und KSA 1/CaCl₂ (dir) im oberirdischen Teil der Disponentvarianten in höheren Konzentrationen vor als in jenen des Monopol. Allerdings waren die Unterschiede weniger deutlich als für Cd und Zn und nur bei der SSP-Kontrolle statistisch signifikant (Abb. 4.49).

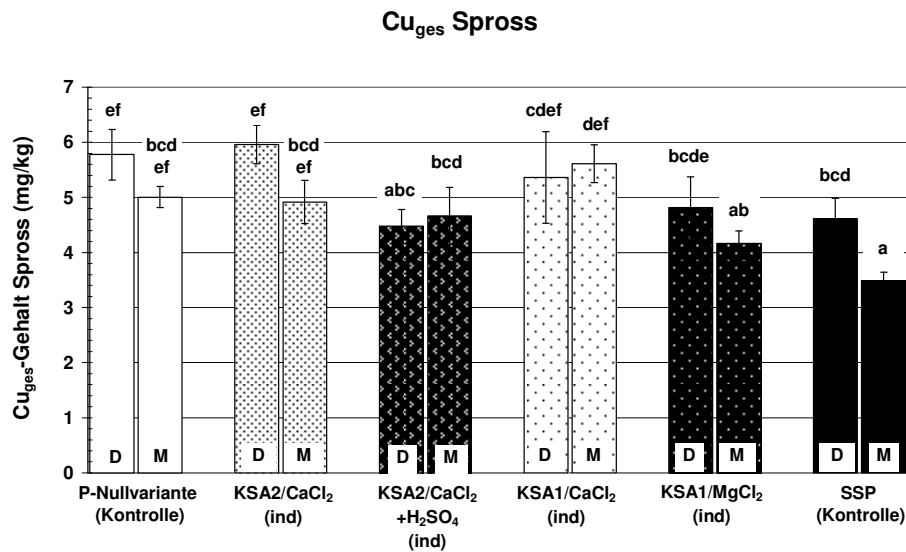


Abb. 4.49: Cu-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

a b c d e f: Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Für Pb konnte kein Einfluss, weder von der Düngung, noch von der Weizensorte, auf den Gehalt im Spross ermittelt werden (Abb. 4.50).

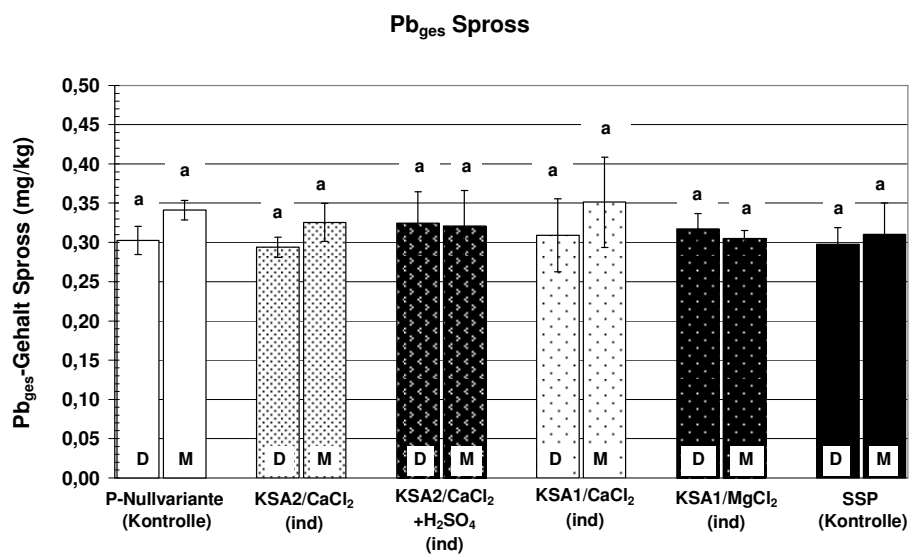


Abb. 4.50: Pb-Gehalte (mg/kg) in der oberirdischen Pflanzenmasse (Weizen) P-Stufe 500 mg P/Gefäß nach 12 Wochen (Versuch mit aschebasierten P-Düngern)

a: Unterschiedliche Buchstaben stehen für signifikante Differenzen (nach Tukey ($p < 0,05$))

Fazit: Die Winterweizensorten „Monopol“ und „Disponent“ zeigten im Gefäßversuch unterschiedliche Schwermetallgehalte, die für bestimmte Elemente statistisch signifikant waren. Für die Aufnahme bestimmter Elemente spielte dabei die Düngung eine Rolle, auf die Aufnahme anderer Elemente hatte sie dagegen keinen Einfluss: Für die Elemente Mn, Al, Cr und Fe war ein höherer Gehalt in der oberirdischen Pflanzenmasse der Monopolvarianten zu beobachten. Die Unterschiede zwischen den Sorten waren bei der P-Nullvariante stärker ausgeprägt, demnach wurden die Metalle in erster Linie aus dem Bodenvorrat aufgenommen. Für die Elemente As, Ni, Cd und Zn war dagegen in den meisten Fällen ein höherer Elementgehalt in den gedüngten Disponentvarianten zu beobachten, was darauf hinweist dass dort ein Düngeeinfluss vorlag.

5 Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurde in zwei Vegetationsversuchen mit der Versuchspflanze Mais die P-Düngewirkung (Trockenmasseertrag, P-Aufnahme, P_{CAL} -Gehalt im Boden) verschiedener thermochemisch behandelter Klärschlammaschen, auch im Vergleich zu konventionellen mineralischen P-Düngern, untersucht. Wie in der Einleitung dieser Arbeit dargestellt, wurden in früheren Gefäß- und Feldversuchen nach der Düngung mit Klärschlamm und Klärschlammaschen oft erhöhte Schwermetallkonzentrationen im Boden und den Pflanzen beobachtet. Daher sollte neben der Ermittlung der Schwermetallgehalte in thermochemisch behandelten Klärschlammaschen zusätzlich überprüft werden, ob es auch durch die Gabe von thermochemisch behandelten Klärschlammaschen nach einer Vegetationsperiode von 10 Wochen zu erhöhten Schwermetallkonzentrationen im oberirdischen Teil der Versuchspflanzen und im Versuchssubstrat kommt. Durch einen zusätzlichen Versuch mit zwei verschiedenen Winterweizensorten (Disponent und Monopol), die in einem früheren Feldversuch eine teilweise statistisch signifikant unterschiedliche Nährstoffaneignung gezeigt hatten, sollte zusätzlich zur Düngewirkung der Klärschlammaschen ermittelt werden, ob diese beiden Weizensorten auch zu einer unterschiedlich starken Schwermetallaneignung tendieren. Darüber hinaus sollte durch die in Gefäßversuch und Labor erzielten Ergebnisse die Frage nach einer geeigneten P-Extraktionsmethode zur Abschätzung der P-Düngewirkung von thermochemisch behandelten Klärschlammaschen beantwortet werden.

5.1 Chemische Charakterisierung thermochemisch behandelter Klärschlammaschen

5.1.1 Schwermetallgehalte in Klärschlammaschen vor und nach der thermochemischen Behandlung im Vergleich zu konventionellen mineralischen P-Düngern

In kommunalen Klärschlämmen liegen Mikro- und Makronährstoffe in hohen Konzentrationen vor; daher erscheint eine landwirtschaftliche Nutzung der Schlämme auf den ersten Blick erstrebenswert. Allerdings enthalten Klärschlämme auch organische und anorganische Schadstoffe in teilweise sehr hohen Konzentrationen, weswegen Klärschlamm nicht ohne weitere Behandlung landwirtschaftlich verwertet werden sollte, um eine Akkumulation der enthaltenen Schadstoffe in Boden, Grundwasser und Pflanzen und somit ihren Eintritt in die Nahrungskette zu verhindern (Kap. 2.5.1.2 und 2.5.1.3). Vorzugsweise könnte der anfallende Klärschlamm als nährstoffreiches Ausgangsmaterial für die Herstellung eines ökologisch unbedenklichen Düngers verwendet werden, um die verantwortungsvolle

Nutzung der enthaltenen Nährstoffe zu gewährleisten, anstatt diese z.B. durch die Nutzung im Landschaftsbau oder Deponierung aus dem Nährstoffkreislauf zu entziehen. Dabei ist die Rückgewinnung der endlichen Ressource Phosphor von besonderem Interesse.

Derzeit existieren eine Reihe von Verfahren, die vorrangig die Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser, Klärschlamm und Klärschlammasche zum Ziel haben. Eine Rückgewinnung der übrigen essentiellen Pflanzennährstoffen erfolgt dagegen häufig nicht (Adam et al., 2008a; Pinnekamp et al., 2007). Nach einer thermischen Behandlung von Klärschlamm in einer Monoverbrennungsanlage werden die in Klärschlammaschen enthaltenen organischen Schadstoffe größtenteils zerstört, allerdings erfolgt durch einen Masseverlust die Aufkonzentrierung der enthaltenen anorganischen Schadstoffe, wodurch besonders die Konzentrationen von Cd und Pb die in den Düngemittelverordnungen europäischer Länder festgelegten Grenzwerte nicht selten überschreiten (Adam et al., 2008a). Aufgrund der Schwermetallproblematik sollte daher von einer direkten landwirtschaftlichen Verwertung der Klärschlammaschen ebenfalls Abstand genommen werden (Kap. 2.6.1.2 und 2.6.1.3). Mithilfe eines zweiten thermochemischen Behandlungsprozesses von Klärschlammaschen können durch eine Schwermetallextraktion die Gehalte je nach verwendetem Behandlungsparameter unter die festgelegten Grenzwerte abgesenkt und die gegebenenfalls noch vorhandenen Organika vollständig zerstört werden (Prinzhorn et al., 2005).

Die Analyse der königswasserlöslichen Nährstoff- und Schwermetallgehalte unbehandelter und behandelter Klärschlammaschen ergab, dass bestimmte Elemente (insbesondere Al, Ca, Mg, Fe und S) je nach Herkunft bzw. Fällungsstrategie deutlich unterschiedlich konzentriert vorliegen. Die für Klärschlämme charakteristische, d.h. in Abhängigkeit von Herkunft und Industrieabwasseranteil sehr variable Elementzusammensetzung (Baran, 1985), zeichnet demzufolge auch Klärschlammaschen aus. Für die Elemente Al, Ca und Fe sind die Konzentrationsunterschiede eindeutig auf die unterschiedlich gewählten Fällungsstrategien zurückzuführen (Kap. 2.3). Das Element Phosphor liegt dagegen mit Gehalten zwischen 10-11% auf einem relativ konstanten Niveau und wird offensichtlich nicht so stark durch Fällungsstrategie und Herkunft des Schlammes beeinflusst. Infolge der thermochemischen Behandlung werden die Elementkonzentrationen von Cd (auf ca. 3,5-16% des Gehaltes in der Rohasche [bei Verwendung von KCl als Chlordonator ca. 45%]) Cu (auf ca. 10-40% des Gehaltes in der Rohasche), Pb (auf ca. 1-7% des Gehaltes in der Rohasche) und Zn (auf ca. 20% des Gehaltes in der Rohasche) deutlich abgesenkt, während Al (auf ca. 70-90% des Gehaltes in der Rohasche), As (auf ca. 80-100 % des Gehaltes in der Rohasche), Cr (auf ca. 80- > 100% des Gehaltes in der Rohasche), Fe (auf ca. 75-90% des Gehaltes in der Rohasche)

und Ni (auf ca. 65-100 % des Gehaltes in der Rohasche), wenn überhaupt, nur zu geringeren Anteilen entfernt werden (Abb. 4.2 a-i). Daher ist zu beachten, dass insbesondere hohe Gehalte der letzt genannten Elemente in den Rohaschen auch zu erhöhten Konzentrationen in den behandelten Aschen und den daraus hergestellten aschebasierten P-haltigen Düngern führen. Neben den Ursprungsgehalten zeigen auch unterschiedliche Beheizungstechniken und Chlordonatoren einen teilweise deutlichen Einfluss auf den Schwermetallgehalt der behandelten Aschen und daraus hergestellten Mehrnährstoffdünger. So war für die Elemente Al, Cd, Cu, Ni und Zn trotz der angegebenen gleich hohen Temperaturen eine stärkere Entfrachtung zu beobachten, wenn die indirekte Beheizungstechnik gewählt wurde (Abb. 4.5 a-i und 5.6 a-i). Warum dies der Fall ist, gilt es in künftigen Untersuchungen herauszufinden. Während die durchschnittlichen Elementgehalte in den unbehandelten Klärschlammaschen 2, 3 und 4 in der absteigenden Reihenfolge $\text{Fe} > \text{Al}$ (bzw. $\text{Al} > \text{Fe}$ für KSA 3) $> \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Cd}$ angeordnet werden können, ist nach der Behandlung nur aufgrund der starken Pb-Entfernung aus der Asche eine geringe Veränderung dieser Reihenfolge zu: $\text{Fe} > \text{Al}$ (bzw. $\text{Al} > \text{Fe}$ für KSA 3) $> \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{As} > \text{Pb} > \text{Cd}$ erkennbar. Folglich ist durch die thermochemische Behandlung zwar für die meisten Elemente eine mehr oder weniger deutliche Reduzierung zu beobachten, mit Ausnahme von Blei bleibt aber die Reihenfolge der Größenordnung, in der die Elemente auftreten, gleich (Abb. 4.2 a-i).

Um abzuschätzen, ob es bei der Verwendung thermochemisch behandelter Aschen im Vergleich zu konventioneller Düngung langfristig zu einer verstärkten Anreicherung dieser Elemente im Boden und einem Weitertransfer in die Pflanze kommen kann, ist es notwendig, die Elementgehalte der aschebasierten Produkte mit den mittleren Gehalten konventioneller P-haltiger Mineraldünger und Klärschlämmen zu vergleichen (Tab. 5.1). Liegen die Elementgehalte in den behandelten Aschen auf einem deutlich niedrigeren Niveau als in Klärschlämmen kann ausgeschlossen werden, dass durch eine landwirtschaftliche Verwertung, anders als für Klärschlamm und unbehandelte Klärschlammaschen bereits nachgewiesen, eine verstärkte Akkumulation von bestimmten Schwermetallen im Boden erfolgt (Kap. 2.5.3 und 2.6.3). Ob im Vergleich zu einem konventionellen P-Dünger die Schwermetallfracht auf einem geringeren oder höheren Niveau liegt hängt stark von den Schwermetallfrachten bzw. den Hauptnährstoffgehalten ab. Vor der thermochemischen Behandlung zeichnen sich Klärschlammaschen im Vergleich zu Klärschlamm und konventionellen mineralischen P-haltigen Düngern durch hohe As-, Cr-, Cu-, Ni- Pb- und Zn-Gehalte aus (Tab. 5.1).

Tab. 5.1: Schwermetallgehalte in aschebasierten P- und PK-Düngern im Vergleich zu Klärschlamm und mineralischen P-haltigen Düngemitteln (FAL-Datenbank, 2006; UBA, 2003; eigene Analysen)

	Schwermetallgehalt in mg/kg TM							
	As	Cd	mg/ Cd kg P ₂ O ₅	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Klärschlamm (zur landw. Verwertung)	5	1,1	21	42	305	27	49	746
Klärschlammasche¹⁾	37	3,9	16	105	1166	87	349	2710
thermochemisch behandelte Klärschlammasche²⁾								
• P	21	0,17 ³⁾	0,95	64	415	44	7	431
• PK	12	0,16 ⁴⁾	1,55	63	140	32	6	229
Mineraldünger								
• TSP	10	14	31	131	5	18	10	159
• NP	11	8	17	63	5	16	5	121
• PK	5	5	26	80	12	18	4	128
• NPK	2	5	35	18	47	6	6	232
Gesetzliche Grenzwerte								
AbfKlärV (alle Böden)	n.v.	10	n.v.	900	800	200	900	2500
- saure/sandige Böden		5						2500
DüMV Grenzwert	40	1,5	50	n.v.	n.v.	80	150	n.v.
DüMV Kennzeichnungswert	20	1,0	20	300	n.v.	40	100	n.v.

¹⁾MW: KSA 2-4; ²⁾MW der im Versuch verwendeten aschebasierten 8 P- bzw. 5 PK-Dünger; ³⁾von 8 reinen P-Düngern, 3 Produkte unter der Bestimmungsgrenze; ⁴⁾von 5 aschebasierten PK-Düngern: 1 Produkt unter der Bestimmungsgrenze

Die Überschreitung der in der DüMV festgelegten Grenzwerte für Ni und Pb ist dabei in den meisten Fällen zu erwarten und für As, je nach Herkunft der Asche, ebenfalls möglich. Auch die Cu- und Zn-Gehalte der Aschen überschreiten die Konzentrationen der Klärschlämme und der konventionellen mineralischen Dünger um ein Vielfaches. Während die meisten der in Klärschlammaschen vorhandenen Schwermetalle für die Pflanzenernährung nicht essentiell sind und ab bestimmten Konzentrationen auch toxisch wirken können, zählen Cu und Zn zu den Spurenelementen, die die für Pflanzen einen lebensnotwendigen Nährstoff darstellen (Finck, 1992). Daher enthält die aktuelle Version der DüMV (Stand 16.12.2008), im Gegensatz zur vorherigen Version, keine Grenzwerte für diese beiden Elemente. Ob für Cu- und Zn-Konzentrationen in Düngemitteln Grenzwerte festgelegt werden sollten, wird kontrovers diskutiert und es bleibt abzuwarten, ob in späteren Fassungen der Verordnung wieder Grenzwerte für diese Elemente festgelegt werden.

Die Cd-Gehalte aschebasierter P-Dünger liegen im Vergleich zu den mittleren Gehalten konventioneller mineralischer Dünger aufgrund der starken Entfrachtung durch die thermochemische Behandlung auf einem deutlich niedrigeren Niveau. Da für sedimentäre Rohphosphate im Vergleich zu magmatischen Rohphosphaten hohe Gehalte an Cd charakteristisch sind, weisen auch mineralische P-Dünger, die aus diesem Ausgangsmaterial hergestellt sind, hohe Cd-Gehalte auf, da bei der Düngerproduktion dieses Element hauptsächlich im Endprodukt enthalten ist. Vor dem Hintergrund der toxischen Wirkung von in Düngemitteln enthaltenen Schwermetallen sind die Cadmiumgehalte besonders zu beachten. Cadmium erfüllt keine essentielle biologische Funktion und hat auf Pflanzen und Tiere eine hochtoxische Wirkung (Alloway, 1999; Schilling, 2000). Im Vergleich zur landwirtschaftlichen Verwendung konventioneller Mineraldünger ist aufgrund niedriger Cd-Frachten zu erwarten, dass eine Akkumulation im Boden und ein möglicher Weitertransfer in die Nahrungskette durch eine Düngung mit thermochemisch behandelten Klärschlammaschen auf einem deutlich niedrigeren Niveau stattfindet. Ebenso wie für Cd liegen in den thermochemisch behandelten Aschen die Chromgehalte auf einem niedrigeren Niveau als in unbehandelten Klärschlammaschen und auch in entsprechenden mineralischen P- bzw. PK-Düngern. Chrom (IV), das aufgrund seiner hoher Mobilität und Toxizität als besonders umweltrelevant gilt, konnte in keiner der im Rahmen des SUSAN-Projektes untersuchten Klärschlammaschen nachgewiesen werden (Adam et al. 2008b).

Neben einer potentiellen Toxizität kann eine verstärkte Schwermetallakkumulation auch einen negativen Einfluss auf die Nährstoffverfügbarkeit, insbesondere von P, haben. Wie bereits in Kapitel 2.4.2 beschrieben, wurde bereits mehrfach die Frage diskutiert, ob und inwieweit

hohe Fe- und Al-Frachten durch einen landwirtschaftlichen Einsatz eisen- oder aluminiumgefällter Klärschlämme zu einer reduzierten P-Verfügbarkeit führen. Vor diesem Hintergrund sind die Al- und Fe-Gehalte thermochemisch behandelte Klärschlammaschen von Interesse. Die Al- und Fe-Gehalte der in den Gefäßversuchen verwendeten mineralischen Kontrolldünger (PK und SSP) waren deutlich niedriger als jene der aschebasierten Varianten (Abb. 4.5 a, f und 4.6 a, f). Während der Al-Gehalt der PK-Kontrolle bei nur ca. 20% des durchschnittlichen Al-Gehaltes der aschebasierten PK-Dünger lag, betrug der Fe-Gehalt der Kontrolle etwa 40% des Gehaltes der aus KSA 2 (eisenreich) hergestellten PK-Düngern. Der Fe-Gehalt des aus KSA 3 (eisenarm) hergestellten PK-Düngers lag dagegen bei nur 60% der PK-Kontrolle. Die Al-Gehalte der SSP-Kontrolle lagen im Vergleich zu den reinen P-Aschen bei nur ca. 2% (aluminiumreiche KSA 1-Varianten) bzw. 4% (KSA 2-Varianten). Die Fe-Gehalte der Kontrolle lagen im Vergleich zu den aschebasierten Varianten bei 3% (eisenreiche KSA 2-Varianten) bzw. 17% (KSA 1-Varianten). Klärschlammaschen, die aus der Verbrennung eines Al- oder Fe-gefällten Klärschlamm resultieren, könnten bei einer landwirtschaftlichen Verwendung zu deutlich höheren Frachten dieser Elemente führen und möglicherweise eine schlechtere P-Verfügbarkeit im Boden verursachen. Aufgrund dieser Problematik sollten auch für die Herstellung thermochemisch behandelte Klärschlammaschen verstärkt mit Kalk behandelte oder durch biologische Fällung gewonnene Klärschlämme verwendet werden. Ob die höheren Al- und Fe-Gehalte der thermochemisch behandelten Klärschlammaschen bereits innerhalb eines 8- bzw. 10-wöchigen Gefäßversuches zu einer schlechteren Düngewirkung führen, wird in Kapitel 5.3 diskutiert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass infolge einer thermochemischen Behandlung die Schwermetallgehalte von Cadmium, Kupfer, Blei und Zink um teilweise mehr als 90% abgesenkt werden können. Arsen, Chrom und Nickel werden dagegen nur in geringem Maße (nur bis zu 35%) von der Entfrachtung erfasst (Adam et al., 2008a). Daher besteht aufgrund der ermittelten hohen Ausgangsgehalte der Rohaschen insbesondere für As und Ni die Gefahr, dass die in der DüMV festgelegten Gehalte durch reine aschebasierte P-Dünger, je nach Ausgangsasche, überschritten werden und es im Vergleich zu mineralischen P-haltigen Düngern und auch zu Klärschlämmen zu einer verstärkten Akkumulation dieser Elemente im Substrat kommt.

5.1.2 Charakterisierung der P-Formen und -Löslichkeiten thermochemisch behandelter Klärschlammaschen mittels verschiedener Extraktionsmethoden

Um die P-Löslichkeiten von P-haltigen Düngern zu ermitteln und dadurch erste Hinweise über deren Wirksamkeit (schnell/langsam) zu erlangen, werden je nach Herkunft und Beschaffenheit des Produkts unterschiedliche Extraktionsmethoden angewendet (siehe Kap. 2.2). Die P-Löslichkeit der Rahmen dieser Arbeit untersuchten, unbehandelten und behandelten Klärschlammaschen wurden in Wasser, alkalischem Ammoncitrat, Wasser + neutralem Ammoncitrat, neutralem Ammoncitrat, 2%iger Zitronensäure und 2%iger Ameisensäure ermittelt. Übereinstimmend zeigen die aschebasierten Produkte neben der geringen Löslichkeit in Wasser ($< 1\%$ von P_{KW}) auch eine sehr niedrige P-Löslichkeit in alkalischem Ammoncitrat ($< 20\%$ von P_{KW}) (Kap. 4.1.2, 4.1.4 und 4.1.6). Im Vergleich zu den Rohaschen war für das alkalische Ammoncitrat und auch für einige Varianten in neutralem Ammoncitrat sogar ein signifikanter Rückgang durch die thermochemische Behandlung erkennbar. Die sehr schlechte Wasserlöslichkeit und auch relativ geringe P-Löslichkeit der behandelten Aschen in alkalischem und neutralem Ammoncitrat (mit wenigen Ausnahmen deutlich unter 50% von P_{KW} , siehe auch Abb. 4.3, sowie Tab. 4.4 und 4.6) lassen vermuten, dass es durch die thermochemische Behandlung nur in sehr geringem Maße zur Bildung gut wasserlöslicher und schnellverfügbarer Phosphate (Monocalciumphosphat [MCP]) oder wasserunlöslichen, aber pflanzenverfügbaren P-Fractionen (z.B. Dicalciumphosphat oder pflanzenverfügbare Fe-Al-Phosphate) kommt. Vielmehr deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass in den thermochemisch behandelten Klärschlammaschen deutlich schlechter lösliche P-Verbindungen vorliegen, wie z.B. Apatite. Der Apatit ist Hauptbestandteil von Rohphosphaten und besitzt charakteristischerweise eine nur sehr niedrige P-Löslichkeit in Wasser; ist allerdings, wie aus der Literatur bekannt, z.T. in stärkeren Extraktionsmitteln wie Zitronensäure und Ameisensäure löslich (Kratz und Schnug, 2009). Hohe P-Löslichkeiten der behandelten Aschen in Zitronensäure und Ameisensäure (je nach Beheizung und Chlordonator $70-100\%$ von P_{KW} , siehe auch Abb. 4.3, sowie Tab. 4.4 und 4.6) sowie ein im Vergleich zu den jeweiligen Rohaschen signifikanter Löslichkeitsanstieg um bis zu 60% unterstreichen die Vermutung, dass Apatit die dominierende P-Phase in Klärschlammaschen ist. Um eine schnelle P-Verfügbarkeit des in Apatiten enthaltenen P zu erreichen, werden zur Düngerproduktion Rohphosphate mit H_2SO_4 (Herstellung von Single-Superphosphat) oder H_3PO_4 (Triple-Superphosphat) aufgeschlossen. Dieser Aufschluss mit Säure bewirkt, dass Teile des Calciums durch Wasserstoff ersetzt werden. Wird eine geringere Menge Schwefelsäure zum Aufschluss verwendet, entstehen teilaufgeschlossene

Rohphosphate. In einem derartig aufgeschlossenen Rohphosphat ist eine schnelle Anfangswirkung (wasserlösliche Fraktion) mit langsamerer Folgewirkung (ameisensäurelösliche Fraktion) und sehr langsamer Nachwirkung (Mineralsäurewirkung) kombiniert (Finck, 1992). Vergleichbar konnte durch einen nachträglichen Teilaufschluss der thermochemisch behandelten Klärschlammmaschen mit H_2SO_4 ein deutlicher Anstieg der Wasserlöslichkeit von unter 0,5% auf 25 bzw. 34% von P_{KW} erreicht werden.

Mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) konnte die Vermutung, dass es zu einer verstärkten Bildung von Apatit bei einer Temperatur von 1000°C kommt, bestätigt werden (Abb. 5.1). Zudem wurde festgestellt, dass sowohl in unbehandelten, als auch in behandelten Aschen generell kristalline Phasen dominieren (Fe_2O_3 [Hämatit], SiO_2 [Quarz] CaCO_3 [Calcit], CaO [Freikalk], $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [Portlandit], CaSO_4 [Anhydrit], $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [Whitlockit] und AlPO_4), die mit Ausnahme von Quarz und Hämatit komplett abgebaut und zum Teil mehrfach umkristallisiert werden. Bei Temperaturen von 1050°C sind besagter Chlorapatit, das Ca, Mg-Phosphat Stanfieldit ($\text{Ca}_4\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$) und Farringtonit ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) nachweisbar. Diese Umkristallisierung ist offensichtlich der Grund für die nach Verwendung von CaCl_2 reduzierten (alkalisches Ammoncitrat, Wasser + neutrales Ammoncitrat [nach Fresenius-Neubauer]) bzw. nach Verwendung von MgCl_2 gestiegenen (Wasser, Wasser + neutrales Ammoncitrat [nach Fresenius-Neubauer]) P-Löslichkeiten. Aus Abbildung 5.1 ist ebenfalls ersichtlich, dass ab einer Temperatur von ca. 800°C eine Zersetzung des in den Rohaschen vorhandenen AlPO_4 erfolgt. Aus dem frei gewordenen Aluminiumoxid bilden sich bei 1000 bzw. 1050°C zwei aluminium- und magnesiumoxidhaltige Verbindungen: $\text{Mg}(\text{Al,Fe})_2\text{O}_4$ (Spinel-Typ) und $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{18}$ (Indialit bzw. Cordierit) (Adam et al, 2008a). Die Existenz des reinen Aluminiumphosphates in der Rohasche erklärt möglicherweise deren vergleichsweise deutlich höhere P-Löslichkeiten in alkalischem Ammoncitrat, da durch dieses Extraktionsmittel nicht nur DCP, sondern auch pflanzenverfügbare Fe-Al-Phosphate extrahiert werden. Die mit steigenden Temperaturen einsetzende Umkristallisierung von AlPO_4 führt ab 800°C daher offensichtlich zu niedrigeren P-Löslichkeiten in alkalischem Ammoncitrat.

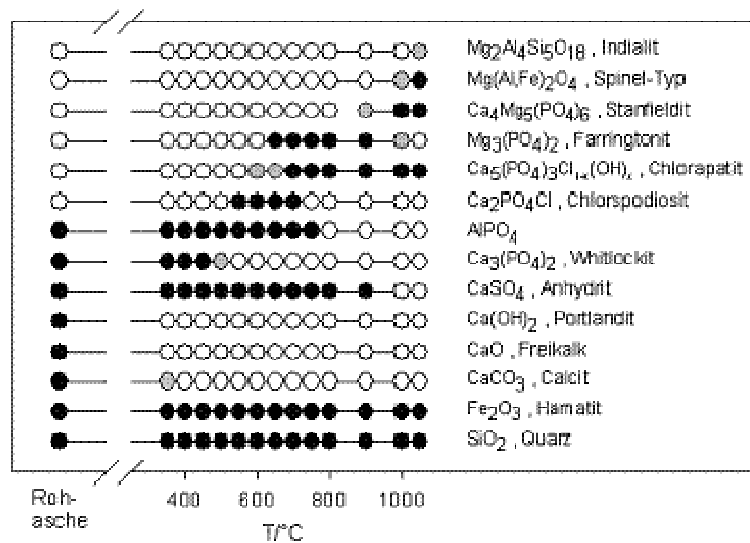


Abb. 5.1: Ausgewählte Mineralphasen, die in der (Roh)-Asche KSA 2 vor und nach deren thermochemischer Behandlung mit $MgCl_2$ bei Temperaturen zwischen 350 und 1050°C mittels XRD nachgewiesen wurden (Adam et al., 2008b)

- = Phase mittels XRD nachgewiesen
- = Phase mittels XRD nicht nachgewiesen
- ◐ = Phase gerade noch (schon) nachweisbar

Wie für die P-Löslichkeit in alkalischem Ammoncitrat konnte auch für die Extraktion in 2%iger Zitronensäure ein Einfluss der Beheizungstemperatur auf die P-Löslichkeit beobachtet werden (Abb. 5.2).

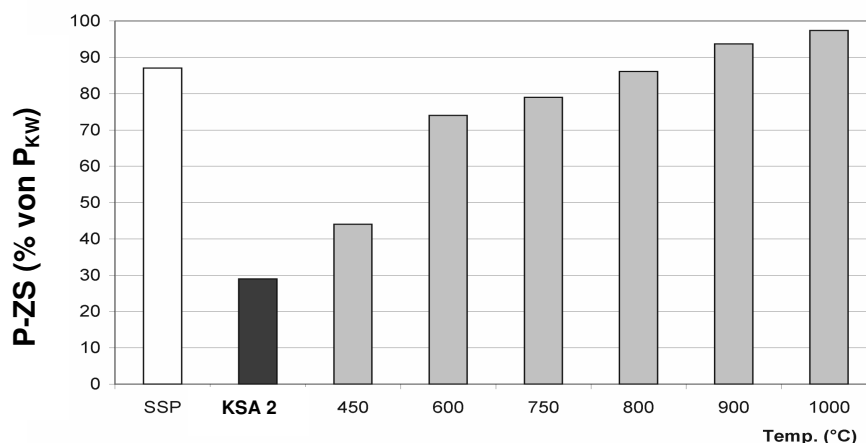


Abb. 5.2: Veränderung der P-Löslichkeit von KSA 2 (roh) während der thermochemischen Behandlung mit steigender Temperatur in 2%iger Zitronensäure. Zum Vergleich: P-Löslichkeit eines SSP (Adam et al., 2009)

Aufgrund der mit steigender Temperatur einsetzenden Umkristallisierung der P-haltigen Phasen ist bis zu einer Temperatur von 1000 °C ein kontinuierlicher Anstieg der Löslichkeit zu erkennen; ab einer Temperatur von 800 °C liegt sie dabei auf dem Niveau der Löslichkeit des im Gefäßversuch verwendeten konventionellen SSP.

Neben deutlich unterschiedlichen P-Löslichkeiten unbehandelter und behandelter Aschen, sowie infolge steigender Beheizungstemperaturen verändert sich die Löslichkeit auch durch die Verwendung verschiedener Chlordonatoren. Wie schon beschrieben, kann eine reduzierte P-Löslichkeit der Klärschlammaschen in alkalischem und neutralem Ammoncitrat (sequentielle Extraktion nach Fresenius-Neubauer und EU-Methode) nach der Verwendung von CaCl_2 im Vergleich zu den Rohaschen festgestellt werden. Zwar ist auch nach der Verwendung von MgCl_2 zur thermochemischen Behandlung ein Rückgang der P-Löslichkeit in alkalischem Ammoncitrat zu beobachten; die Löslichkeit in neutralem Ammoncitrat bleibt dagegen auf einem ähnlich hohen Niveau wie in der Rohhasche (EU-Methode) oder wird deutlich erhöht (sequentielle Extraktion nach Fresenius-Neubauer) (siehe Kapitel 4.1.2). Dies resultiert offensichtlich aus der bereits erwähnten Bildung von Apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) bei der thermochemischen Behandlung. Aufgrund der hohen CaCl_2 -Gehalte der CaCl_2 -Aschen ist der nur schwer lösliche Chlorapatit die einzige P-haltige Mineralphase, während es durch die Behandlung mit MgCl_2 zu einer erhöhten Bildung gut löslicher Phosphate kommt. Aufgrund von Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie ist hier insbesondere an das Magnesiumphosphat Farringtonit [$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$] und das Magnesium-/Calciumphosphat Stanfieldit [$\text{Ca}_4\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_6$] zu denken, die eindeutig als wesentliche Bestandteile in den MgCl_2 -Varianten identifiziert werden konnten (Peplinski et al., 2008). Auch in den Extrakten Zitronensäure und Ameisensäure, die schlechter lösliche bzw. verfügbare P-Verbindungen extrahieren, zeigen insbesondere die im direkt beheizten Drehrohrföfen behandelten CaCl_2 -Varianten um ca. 2-30% (in Zitronensäure) bzw. ca. 3-40% (in Ameisensäure) geringere Löslichkeiten als die MgCl_2 -Varianten (siehe Kapitel 4.1.4 und 4.1.6). Offenbar werden bei der Verwendung von CaCl_2 bei der thermochemischen Behandlung verstärkt Phosphate gebildet, die nur mineralsäurelöslich und somit kurz- und mittelfristig nicht pflanzenverfügbar sind. Im Gegensatz zu den thermochemisch behandelten Aschen zeigten die hohen P-Löslichkeiten des vollaufgeschlossenen Kontrolldüngers in Wasser und alkalischem Ammoncitrat (78 und 82%), dass diese Phosphate zu einem hohen Anteil schnell verfügbar sind. Auf den Zusammenhang zwischen den im Labor ermittelten P-Löslichkeiten aschebasierter P-Dünger und deren P-Wirksamkeiten im Vegetationsversuch wird in Kapitel 5.3 eingegangen.

5.2 *P-Düngewirkung thermochemisch behandelter Klärschlammaschen im Vegetationsversuch*

Ziel der in Kapitel 4.2 dargestellten Vegetationsversuche war es, die Düngewirkung verschiedener thermochemisch behandelter Klärschlammaschen sowohl untereinander, als auch im Vergleich zu einer ungedüngten und einer aus einem konventionellen Mineraldünger bestehenden Kontrolle zu vergleichen. Da in jedem der durchgeführten Versuche (Versuch mit PK-Düngern und Versuch mit P-Düngern) jeweils nur ein Versuchssubstrat verwendet wurde, sind Unterschiede im Trockenmasseertrag, der P-Aufnahme und des verfügbaren P_{CAL} -Gehaltes im Substrat durch die Düngung mit thermochemisch behandelten Klärschlammaschen auf die jeweilige Elementzusammensetzung der Asche und insbesondere auf unterschiedliche Phosphorverbindungen zurückzuführen. Daher soll insbesondere der Einfluss verschiedener Parameter (Ausgangsasche, Chlordonator, Beheizungstechnik) auf die Düngewirkung Gegenstand dieses Kapitels sein. Um darzustellen, wie die aschebasierten Varianten relativ zu dem konventionellen Kontrolldünger wirken, sind in den Tabellen 5.2 und 5.3 neben der tatsächlichen Ausnutzung im Anwendungsjahr (TAA) und der relativen agronomischen Effizienz (RAE) die Relativwerte für die Parameter Trockenmasseertrag, P-Aufnahme, P_{CAL} -Gehalt im Boden nach der Ernte in Bezug auf die P-Nullvariante angegeben. Zur Ermittlung der Parameter TAA und RAE siehe Kapitel 3.5.

5.2.1 *Einfluss von Chlordonator, Ausgangsasche und Beheizungstechnik auf die Düngewirkung*

Die Ergebnisse des 2006 durchgeführten Vegetationsversuches deuteten darauf hin, dass, unabhängig von dem verwendeten Chlordonator, die Qualität des mit aschebasierten PK-Düngern zugeführten P ausreicht, um einen Trockenmasseertrag auf dem Niveau eines konventionellen mineralischen PK-Düngers zu erreichen. Bezüglich der P-Aufnahme und des P_{CAL} -Gehaltes sind dagegen in Abhängigkeit von verschiedenen Behandlungsparametern deutliche Unterschiede zu erkennen (siehe Tab. 5.2).

Tab. 5.2: Relative agronomische Effizienz (RAE) sowie relative Wirkung aschebasierter PK-Dünger auf Trockenmasseertrag, P-Entzug und P_{CAL} -Gehalt und deren tatsächliche Ausnutzung im Anwendungsjahr (TAA) (Gefäßversuch mit Mais)

	TM- Ertrag -relativ-	P- Entzug -relativ-	P_{CAL} -relativ-	TAA (%)	RAE (%)
P-Nullvariante	100	100	100	-	-
(KSA 2/MgCl₂ (ind) + KCl)	153	203	182	6,0	93
(KSA 2/CaCl₂ (ind) + KCl)	140	146	131	2,7	86
(KSA 2/CaCl₂ (dir) + KCl)	139	140	119	2,3	85
(KSA 2/CaCl₂ (dir) + K₂SO₄)	146	134	120	2,0	90
(KSA 3/MgCl₂ (ind)+ KCl)	169	221	154	7,0	103
PK (Kontrolle)	163	247	274	8,6	100

Wie bereits durch die im Labor ermittelten P-Löslichkeiten angedeutet, zeigt insbesondere der verwendete **Chlordonator** einen starken Einfluss: der P-Entzug der MgCl₂-Varianten sowie der Kontrollvariante überschritt jenen der P-Nullvariante deutlich, die P-Entzüge der CaCl₂-Varianten lagen dagegen auf einem deutlich niedrigerem Niveau als jene der übrigen gedüngten Varianten; in einem Fall (KSA2/CaCl₂ (dir) +K₂SO₄) dabei sogar nur auf dem Niveau der P-Nullvariante. Hinsichtlich des P_{CAL} -Gehaltes im Substrat nach Versuchsende zeigten im Vergleich zur konventionellen PK-Kontrolle die MgCl₂-Varianten deutlich niedrigere Gehalte, die aber wiederum deutlich von den Ergebnissen der CaCl₂-Variante unterschritten wurden. Anders als für den Chlordonator konnte bezüglich des Einflusses des **Eisengehaltes** der verwendeten Ausgangsasche keine derart eindeutige Aussage getätigt werden, da nur eine Variante aus der eisenarmen KSA 3 hergestellt wurde, die übrigen 4 Varianten dagegen aus der eisenreichen KSA 2. Während im Gefäßversuch mit den PK-Düngern die eisenarme Variante (KSA3/MgCl₂ (ind)) eine tendenziell höhere P-Aufnahme als die eisenreiche Variante (KSA2/MgCl₂ (ind)) zeigte, die allerdings nicht statistisch signifikant war, konnten im Substrat der eisenreichen Variante höhere P_{CAL} -Gehalte im Boden (total und relativ von P_{KW}) ermittelt werden. Diese Unterschiede lagen auf einem statistisch signifikanten Niveau. Folglich können weder die für Klärschlamm getätigten Aussagen von Samie (2003), Römer & Samie (2001) und Römer & Samie (2002), nämlich dass ein hoher Eisengehalt zu einer reduzierten P-Verfügbarkeit im Substrat und zu

einer vergleichsweise schlechteren oder negativen Düngewirkung führt, noch jene von Baran (1985) und Onnen (2001), dass aufgrund ihres positiven Einflusses auf Ertrag und P-Ausnutzung flüssige, eisengefällte Klärschlämme bevorzugt werden sollten, für die Ascheprodukte eindeutig bestätigt werden. Offensichtlich hat in Hinblick auf thermochemisch behandelte Klärschlammaschen der Eisengehalt während einer relativ kurzen Vegetationsperiode (8 Wochen) weder einen positiven, noch einen negativen Einfluss auf Trockenmasseertrag und P-Aufnahme. Allerdings weisen die höheren P_{CAL} -Gehalte im Substrat der eisengefällten Variante darauf hin, dass nach einer länger als 8 Wochen dauernden Vegetationsperiode die Düngung mit eisenreichen Varianten möglicherweise zu höheren Erträgen geführt hätte.

Für den Parameter **Beheizung** konnte im Gefäßversuch 2006 kein signifikanter Unterschied zwischen dem indirekten und dem direkten Verfahren festgestellt werden. Zwar führte die Gabe der im indirekten Verfahren hergestellten $CaCl_2$ -Variante zu einer höheren Trockenmasse, höherer P-Aufnahme und höheren P_{CAL} -Gehalten im Boden als die der im direkten Verfahren hergestellten, allerdings waren diese Unterschiede nicht statistisch signifikant. Demzufolge scheint der verwendete Chlordonator den größten Einfluss auf die Düngewirkung zu haben. Aufgrund der klaren Unterschiede der Ergebnisse des Gefäßversuches für P-Aufnahme und P_{CAL} -Gehalt im Boden lässt sich die Düngewirkung aschebasierter PK-Dünger eindeutig in der Reihenfolge: $CaCl_2$ -Varianten < $MgCl_2$ -Varianten < PK-Kontrolle einteilen. Diese Einteilung ist grundsätzlich auch für die berechnete tatsächlichen Ausnutzung im Anwendungsjahr (TAA) und die relative agronomische Effizienz (RAE) (Ausnahme: (KSA 3/ $MgCl_2$ (ind)+ KCl) > PK-Kontrolle) für eine Vegetationsperiode von 8 Wochen zutreffend (Tab. 5.2). Die starke Abhängigkeit der Düngewirkung von dem verwendeten Chlordonator kann auch durch die Resultate des Vegetationsversuches mit reinen P-Düngern bestätigt werden (Tab. 5.3).

Tab. 5.3: Relative agronomische Effizienz (RAE) sowie relative Wirkung aschebasierter P-Dünger auf Trockenmasseertrag, P-Entzug und P_{CAL} -Gehalt und deren Ausnutzung im Anwendungsjahr (TAA) (**P-Stufe 500**) (Gefäßversuch mit Mais)

Dünger	TM- Ertrag -relativ-	P- Entzug -relativ-	P_{CAL} -relativ-	TAA (%)	RAE (%)
P-Nullvariante	100	100	100	-	-
KSA 2 /CaCl₂ (dir)	107	106	114	1,0	87
KSA 2 /CaCl₂ (ind)	116	101	99	0,1	94
KSA 2 /MgCl₂ (ind)	124	105	145	0,7	100
KSA 2 /CaCl₂ (dir)+H₂SO₄	120	106	141	0,9	98
KSA 2 /CaCl₂ (ind)+ H₂SO₄	136	110	149	1,6	111
KSA 1 /CaCl₂ (dir)	103	98	106	= 0*	84
KSA 1 /CaCl₂ (ind)	114	103	109	0,5	92
KSA 1 /MgCl₂ (ind)	126	112	164	1,8	103
SSP (Kontrolle)	123	127	211	4,2	100

+H₂SO₄: teilaufgeschlossen (Zugabe von 15 w-% einer 94%igen Schwefelsäure)

* P-Aufnahme auf dem Niveau der P-Nullvariante, daher nur Aufnahme aus dem Bodenvorrat.

Sowohl der Trockenmasseertrag als auch der P_{CAL} -Gehalt im Boden werden durch die Düngung mit CaCl₂-Varianten im Vergleich zur P-Nullvariante offenbar nicht positiv beeinflusst. Die Verwendung von MgCl₂ sowie ein nachträglicher Teilaufschluss der CaCl₂-Varianten führen dagegen zu einem Trockenmasseertrag auf dem Niveau eines gut wasserlöslichen Mineraldüngers. Für die Auswirkungen auf den P_{CAL} -Gehalt im Versuchssubstrat kann die für die PK-Dünger verwendete Einteilung ebenfalls angewendet werden: CaCl₂ < MgCl₂ < SSP. Die Verwendung von MgCl₂ und der nachträgliche Teilaufschluss erhöhen den verfügbaren P-Gehalt im Substrat zwar deutlich, erreichen aber nicht die hohen Werte der SSP-Kontrolle.

5.2.2 Einfluss der Qualität der Ca-P-Verbindung auf die P-Mobilität

Da P-Aufnahme und P_{CAL} -Gehalte im Versuchssubstrat der CaCl₂-Varianten keine Reaktion auf steigende P-Gaben zeigen, ist zu vermuten, dass es im Substrat dieser Varianten zu einer Immobilisierung der Düngerphosphate kommt. Samie (2003) beobachtete für einen im Gefäßversuch getesteten, eisengefällten Klärschlamm ein ähnliches Phänomen: der Schlamm

zeichnete sich im Vergleich zu einem weiteren Klärschlamm durch einen sehr hohen Ca-Gehalt aus (197 kg/t TM und 21 kg/t TM) und führte zu einer P-Aufnahme, die auf der einen Seite identisch mit der P-Nullvariante war, auf der anderen Seite signifikant unter jener der Ca-P-Kontrolle (CaHPO_4) lag. Samie folgert daraus, dass die P-Verfügbarkeit dieser Variante also auf dem Niveau der Bodenphosphate oder darunter lag und die Versuchspflanze rein rechnerisch kein Dünger-P aufgenommen hatte. Möglicherweise kann dies auf die Bildung schwerlöslicher Calciumphosphate, die durch höhere Ca-Gehalte im Substrat durch eine Düngung mit CaCl_2 -Varianten begünstigt wird, zurückgeführt werden. Von einer drastisch sinkenden P-Verfügbarkeit von Ca-Phosphaten, deren Ca-Gehalte über denen des CaHPO_4 ($\approx 29,4\%$ Ca) liegt, berichtet ebenfalls Römer (2006). Römer nimmt an, dass bei derartig hohen Ca-Gehalten Tricalcium- oder Octocalciumphosphate und apatitische Phosphate ausfallen können, die „von sauren Moorböden abgesehen, als P-Dünger ineffektiv“ sind. In den Gefäßversuchen mit aschebasierten PK- und P-Düngern erfolgte die Apatitbildung aber nicht aufgrund der hohen Ca-Gehalte im Substrat, vielmehr kann davon ausgegangen werden, dass bei der Düngung mit aschebasierten Produkten größere Anteile der P-Zufuhr in Form von Apatiten erfolgte. Wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben, wurde die Apatitbildung infolge der thermochemischen Behandlung mittels XRF-Analyse bereits nachgewiesen. Die Ca-Gehalte der Kontrolldünger (SSP und PK) lagen zwar ebenfalls mindestens auf dem Niveau der aschebasierten Varianten oder aber darüber, allerdings liegen nachweislich andere Ca-P-Verbindungen vor. So ist der dominierende P-Anteil des PK-Kontrolldüngers $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x(\text{Ca}_2\text{SiO}_4)$, von der SSP-Kontrolle das $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ [Monocalciumphosphat] (Finck, 1992). Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, ist das in diesen Ca-P-Verbindungen enthaltene P, insbesondere das Monocalciumphosphat, deutlich schneller pflanzenverfügbar als das der Apatite, der die Hauptphase der mit CaCl_2 behandelten Aschen darstellt. Da die Düngung mit den teilaufgeschlossenen CaCl_2 -Varianten zu Trockenmasseerträgen auf dem Niveau eines konventionellen Superphosphates führte, wird offenbar durch den nachträglichen Teilaufschluss mit H_2SO_4 ein Teil der schwer löslichen Phosphate (Apatite) in gut lösliche und schnell verfügbare Formen umgewandelt. Dies entspricht dem Teilaufschluss eines Rohphosphates, dessen Hauptbestandteil ebenfalls der Apatit ist, der teilweise in $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ und CaHPO_4 umgewandelt wird. Ein teilaufgeschlossenes Rohphosphat zeichnet sich demzufolge durch mehrere P-Formen aus, die jeweils eine schnelle Anfangswirkung (wasserlöslich) oder langsame Folgewirkung (zitronensäurelöslich) oder sehr langsame Nachwirkung (mineralsäurelöslich) besitzen (Finck, 1992). Die Verbesserung der P-Wirkung

von Klärschlammaschen infolge eines nachträglichen Säureaufschlusses wurde bereits von Gutser & Ebertseder (2006) vorgeschlagen.

Auch wenn die MgCl_2 - und teilaufgeschlossenen P-Varianten Trockenmasseerträge auf dem Niveau des Kontrolldüngers erzielten, belegen P-Aufnahme und P_{CAL} -Gehalt im Substrat, dass ein konventionelles SSP im Vergleich zu allen aschebasierten Varianten in einer Vegetationsperiode von 10 Wochen deutlich höhere Mengen lösliches und verfügbares P zur Verfügung stellt. Die oben angesprochene P-Festlegung infolge zu hoher Ca-Zufuhr wird durch die relativ dargestellten Ergebnisse ebenfalls bestätigt: Offensichtlich hat die Gabe von mit CaCl_2 behandelten, reinen P-Aschen wenigstens in der frühen Vegetationsperiode keinen positiven Einfluss auf Trockenmasse, P-Aufnahme und verfügbaren P-Gehalt im Boden. Mit MgCl_2 behandelte Aschen haben dagegen tendenziell einen positiven Düngeeffekt, der aber in dem meisten Fällen nicht so deutlich ist wie bei den SSP-Varianten. Diese Beobachtung entspricht den Aussagen von Bierman & Rosen (1994 a,b), dass durch SSP bzw. TSP-Düngung (Düngeraten bezogen auf zitratlösliches P) im Vergleich zur (unbehandelten) Klärschlammasche höhere P-Konzentrationen in den Versuchspflanzen und tendenziell auch höhere Trockenmasseerträge erzielt werden (Bierman & Rosen, 1994 a,b). Die Ergebnisse des Gefäßversuches mit reinen P-Düngern zeigten, entsprechend den Ergebnissen des Versuches mit aschebasierten PK-Düngern, keinen signifikanten Einfluss des Eisengehaltes auf die P-Düngewirkung.

5.2.3 Düngewirkung von Klärschlammaschen im Vergleich zu Klärschlamm und herkömmlichen Mineraldüngern

Die in den Gefäßversuchen mit thermochemisch behandelten Klärschlammaschen erzielten Ergebnisse entsprechen den in der Literatur gefundenen Angaben für Klärschlämme. Wie bereits in Kapitel 2.5.2 dargestellt, können durch Klärschlammdüngung Erträge erzielt werden, die auf dem Niveau von mit Mineraldüngern versorgten Varianten liegen (Werner, 1975). Die in Tabelle 5.4 dargestellten Mineraldünger-Äquivalente fassen die Resultate verschiedener Vegetationsversuche mit Klärschlamm und Mineraldüngern zusammen. Auf den ersten Blick fallen dabei die teilweise sehr großen Spannen auf, die sich innerhalb eines Versuches (23-103% Mineraldünger-Äquivalent) aber auch zwischen den verschiedenen Versuchen (4-115% Mineraldüngeräquivalent). ergeben haben. Offensichtlich sind eine Reihe von Faktoren (Art der Klärschlammfällung, Bodenfaktoren, Versuchskultur, Art des Vergleichsdüngers, Versuchsdurchführung allgemein) für derartig große Schwankungen verantwortlich. Diese für Klärschlämme beobachteten Schwankungen können für die in dieser

Arbeit diskutierten Versuche ebenfalls bestätigt werden. Es waren deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen aschebasierten Varianten, aber auch im Vergleich zu den Kontrollvarianten zu beobachten.

Tab. 5.4: P-Wirkung von Klärschlamm und einer Klärschlammasche
(Literaturauswertung) (Werner, 2002)

Vergleichsphosphat	Mineraldünger-Äquivalent (%)	Bemerkungen
Dicalciumphosphat	80-97	Al/Fe
Thomasphosphat	74-90 100-103	Al/Fe Kalk
Thomasphosphat	86-91	Kalk
Thomasphosphat/Superphosphat	32-103 (Ø=67)	
Superphosphat	67-108 14-120	pH 7,7 pH 5,4
Superphosphat	25-30	Al/Fe
Superphosphat	ca. 20 ca. 80	Al/Fe biologische Elimination
Superphosphat	80-100 100-115	1.Schnitt Gesamt
Superphosphat	ca. 100	
Superphosphat	4-37	Ertrag
Superphosphat	Ø=60	P-Entzug
Superphosphat	36-45 ca.75	thermisch behandelt /KSA frisch
Superphosphat	ca.100	
Superphosphat	88-98 95-110	Kalk konditioniert
Superphosphat	84-107 70-84	Ertrag P-Entzug

5.2.3 Die tatsächliche Ausnutzung von P aus thermochemisch behandelten

Klärschlammaschen im Anwendungsjahr

Von den gegebenen Düngernährstoffen nutzen die Pflanzen im Anwendungsjahr selten mehr als 15% des gedüngten P (nach der Differenzmethode berechnet) aus (Schnug & Eichler, 2003; Schnug et al., 2003). Daher können die im Gefäßversuch erzielten Ergebnisse für thermochemisch behandelte Klärschlammaschen nur erste Hinweise auf deren Düngewirkung geben. Die in den Gefäßversuchen ermittelte tatsächliche Ausnutzung im Versuchsjahr (TAA) war im Vergleich insbesondere für die reinen P-Varianten (aschebasiert und mineralische Kontrollvariante) mit 0-4,2% (Tab. 5.3) auffallend niedrig. Es ist anzunehmen, dass der hohe Gehalt an organischer Substanz im Versuchssubstrat (siehe dazu Kapitel 3.3.2) zu einer P-

Fixierung im Boden geführt hat. Eine Korrelation zwischen der organischen Substanz des Bodens und der Fixierung von P wurde in der Vergangenheit schon häufig beobachtet (Sanchez & Uehara, 1980). Die Werte für die PK-Varianten (aschebasiert und mineralische Kontrollvariante) lagen dagegen mit 2,0-8,6% (Tab. 5.2) deutlich höher. Möglicherweise wäre die tatsächliche Ausnutzung der Mehrnährstoffdünger bei einer längeren Vegetationsdauer noch höher gewesen, da die Pflanzenwurzeln das Dünger-P in einem noch stärkeren Maße hätten mobilisieren können. Grundsätzlich verbleibt der von den Pflanzen im Anwendungsjahr nicht genutzte Phosphor, sofern er nicht durch Erosion verloren geht, im Boden und kann in den folgenden Jahren in Abhängigkeit von der Verfügbarkeit weiter von Pflanzen genutzt werden. Der generell niedrige Ausnutzungsgrad von gedüngtem P im Anwendungsjahr weist darauf hin, dass der P-Bedarf von Pflanzen zu einem großen Anteil aus den Umwandlungsprodukten des aus früheren Düngungen angereicherten Phosphors gedeckt wird. Langfristig ist eine Ausnutzung von 75% des Dünger-P zu erwarten (Schnug et al., 2003; Schnug & Eichler, 2003). Da im Rahmen dieser Arbeit nur die Ausnutzung im Anwendungsjahr untersucht werden konnte, bleibt die Frage der langfristigen Ausnutzung offen. Ob und wie schnell das durch aschebasierte P-Dünger dem Boden zugeführte P langfristig, auch im Vergleich zu konventionellen Mineraldüngern, verfügbar ist, muss in künftigen Gefäß- oder Feldversuchen über mehrere Vegetationsperioden ermittelt werden. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand scheinen thermochemisch behandelte Klärschlammaschen besser für die Erhaltung eines bestehenden P-Vorrates im Boden als für eine Startdüngung zur Jugendentwicklung geeignet zu sein. Dies wurde bereits für Klärschlämme festgestellt, da das enthaltene P eine geringere chemische Löslichkeit im Vergleich zu mineralischen Düngern hat, es aber mit zunehmender Vegetationsdauer in verfügbare Formen umgesetzt werden kann (siehe dazu auch Kap. 2.5.2) (Gutser, 1996).

5.3 Beziehungen zwischen P-Düngewirkung thermochemisch behandelter

Klärschlammaschen im Vegetationsversuch und ihren ermittelten P-Löslichkeiten in verschieden starken Extrakten

Nach der aktuellen Version der Düngemittelverordnung (Stand: 16.12.2008) (Anlage 1, Abschnitt 1.2 [Mineralische Einnährstoffdünger], Nr. 1.2.9 Phosphatdünger aus [Bezeichnung nach Anlage 2, Tabelle 6.2; Tabelle 6.2 Aschen von Klärschlämmen]) sind Klärschlammaschen als Hauptbestandteile mineralischer Mehrnährstoffdünger zulässig. Da es sich dabei um einen neu aufgenommenen Ausgangsstoff/Düngertyp handelt, ist es notwendig, seine Phosphatgehalte und -löslichkeiten zu charakterisieren. Nur so ist es möglich, seinen

Einsatz auf die für die Pflanzenernährung erforderliche Menge zu beschränken und Bilanzüberschüsse auf ein Mindestmaß zu reduzieren (Kratz & Schnug, 2009). Dabei muss beachtet werden, dass die für einen bereits bestehenden Düngemitteltypen festgelegten Methoden (z.B. die Bewertung von Thomasphosphat durch Zitronensäure) nicht ohne weiteres auf andere Düngemitteltypen, die sich möglicherweise durch andere P-Formen auszeichnen, angewendet werden können (Baran, 1985). Um einem Düngemitteltypen eine bestimmte Methode zur Ermittlung seiner Düngewirksamkeit zuzuordnen zu können, erfordert es eine Vielzahl von Gefäß- und Feldversuchen (siehe dazu auch Kap. 2.2).

Bei der Untersuchung des Zusammenhanges zwischen den im Labor ermittelten P-Löslichkeiten der aschebasierten PK-Dünger und den Ergebnissen des Vegetationsversuches konnten nur statistisch signifikante Zusammenhänge zwischen den P-Löslichkeiten und der P-Aufnahme und dem P_{CAL} -Gehalt, nicht aber für den Trockenmasseertrag, ermittelt werden. Offensichtlich wurden durch die Gabe von thermochemisch behandelten Klärschlammaschen zu Beginn der Vegetationsperiode den Pflanzen größere Mengen an verfügbarem P zur Verfügung gestellt und aufgenommen, als es für die Trockenmasseproduktion in den ersten 8 Wochen notwendig war. Die schwächsten Zusammenhänge zwischen der P-Löslichkeit der aschebasierten PK-Dünger und der Düngewirkung (Trockenmasseertrag, P-Aufnahme, P_{CAL}) waren für die Ergebnisse der Wasserextraktion zu beobachten (Tab. 4.7). Für die P-Dünger konnten zwar mit steigender P-Stufe grundsätzlich steigende Zusammenhänge zwischen Wasserextraktion und Düngewirkung ermittelt werden; für P-Stufe 750 war sogar ein signifikanter Zusammenhang ($r = 0,736^*$) erkennbar. Allerdings waren für die reinen P-Dünger die Zusammenhänge mit der P-Löslichkeit in Wasser in den meisten Fällen schwächer als mit den übrigen untersuchten Extraktionsmethoden. Zwar erfahren Klärschlammaschen durch die thermochemische Behandlung einen signifikanten Anstieg der P-Wasserlöslichkeit (siehe Kap 4.1.2) dennoch liegt diese auf einem sehr niedrigen Niveau, da in unbehandelten und behandelten Klärschlammaschen praktisch kein MCP oder Ammoniumphosphat, Formen die nachgewiesen durch Wasser extrahierbar und schnell verfügbar sind, vorliegt (Kratz & Schnug, 2009). Somit ist die Wasserextraktion offensichtlich nicht dazu geeignet, um die P-Verfügbarkeit thermochemisch behandelter Klärschlammaschen abzuschätzen.

Der Zusammenhang zwischen der P-Aufnahme und den Ergebnissen der P-Extraktion in Ammoncitrat (neutral und alkalisch) sowie Ameisensäure war für die aschebasierten PK-Dünger hingegen stark ($r=0,959^*$ [AAC], $r=0,936^*$ [NAC+W], $r=0,949^*$ [NAC_{EU}], $0,956^*$ [AS]). Es ist also grundsätzlich eine hohe P-Aufnahme durch jene Varianten zu erwarten, die

zu einem möglichst hohen Prozentsatz in einem dieser Extrakte löslich sind. Bezüglich des P_{CAL} -Gehaltes im Substrat und den ermittelten P-Löslichkeiten zeigte sich der stärkste Zusammenhang mit dem in neutralem Ammoncitrat (mit und ohne vorgeschaltete Wasserextraktion) gelöstem P ($r=0,966^{**}$ [NAC+W] bzw. $r=0,939^*$ [NAC_{EU}]) (siehe dazu Tab.4.7). Der signifikante Zusammenhang der P-Aufnahme mit der P-Löslichkeit in Ameisensäure kann auf das Vorhandensein ähnlicher chemischer P-Formen (Apatite) in thermochemisch behandelten Klärschlammaschen und Rohphosphaten, zurückgeführt werden. So konnte der Zusammenhang zwischen der P-Löslichkeit in Ameisensäure und der P-Verfügbarkeit von Rohphosphaten in zahlreichen Gefäß- und Feldversuchen nachgewiesen werden (Gisiger & Pulver, 1959; Chien & Hammond, 1978). Wie auch schon für die aschebasierten PK-Dünger ermittelt, waren auch für die reinen aschebasierten P-Dünger statistisch signifikante Zusammenhänge zwischen der Düngewirkung (anders als für die PK-Dünger beobachtet auch dem Trockenmasseertrag) und den P-Löslichkeiten in neutralem Ammoncitrat zu finden (siehe Tab.4.8-4.10). Offensichtlich kann die potentielle P-Löslichkeit der reinen Aschen am besten durch die Löslichkeit in neutralem Ammoncitrat abgeschätzt werden. Dies wird durch die Ergebnisse von Chien & Hammond (1978) sowie Léon et al. (1986) unterstrichen, die für Rohphosphate, deren dominierende P-Phase ebenfalls der Apatit ist, in der Vergangenheit mittels Gefäß- und Feldversuchen gute Zusammenhänge zwischen den Ergebnissen der P-Extraktion in neutralem Ammoncitrat und den Parametern Ertrag und P-Aufnahme fanden. Für die Zitronensäure, die derzeit als Methode zur Charakterisierung von thermochemisch behandelten Klärschlammaschen in der DüMV festgelegt ist, waren für die aschebasierten PK-Düngern keine, und für die reinen P-Aschen nur vereinzelt statistisch signifikante Zusammenhänge zwischen der Düngewirkung und der P-Löslichkeit in 2%iger Zitronensäure (P-Stufe 500/Trockenmasseertrag: $r=0,952^*$, P-Stufe 750/P-Aufnahme: $r=0,731^*$, P-Stufe 750/ P_{CAL} : $r=0,733^*$) zu erkennen.

Es ist anzumerken, dass im Rahmen dieser Arbeit erstmalig der Zusammenhang zwischen der P-Löslichkeit und der Düngewirkung von thermochemisch behandelten Klärschlammaschen untersucht wurde und weitere Untersuchungen notwendig sind, um die hier ermittelten Zusammenhänge zu bestätigen oder zu widerlegen. Die Ergebnisse der zwei Gefäßversuche deuten aber darauf hin, dass für aschebasierte Ein- und Mehrnährstoffdüngung die Extraktion in neutralem Ammoncitrat die beste vergleichende Einschätzung der potentiellen P-Wirkung erlaubt.

5.4 Einordnung thermochemisch behandelter Klärschlammaschen nach der Deutschen und Europäischen Düngemittelverordnung

Ein Produkt kann in Deutschland oder der EU nur als Düngemittel verkauft werden, wenn es die in der deutschen Düngemittelverordnung (DüMV) oder der EU-Düngemittelverordnung Nr. 2003/2003 festgelegten gesetzlichen Anforderungen erfüllt und einem in diesen Verordnungen festgelegten Düngemitteltypen entspricht. Ist dies nicht der Fall, besteht die Möglichkeit, die Aufnahme eines neuen Düngemitteltypen bei einer Novellierung der Düngemittelverordnung zu beantragen. Aschebasierte P-haltige Düngemittel wurden in die aktuelle Fassung der DüMV aufgenommen, die am 16. Dezember 2008 in Kraft trat:

P-Dünger aus thermochemisch behandelter Klärschlammasche

Anlage 1, Abschnitt 1: mineralische Einnährstoffdünger

- Abschnitt 1.2 Phosphatdünger, Nr. 1.2.9 P-Dünger aus (Bezeichnung nach Anlage 2, Tabelle 6.2)
 - Tabelle 6.2, Nr. 6.2.3: Verbrennung von Klärschlämmen
 - In granulierter oder staubgebundener Form
 - Siebdurchgang:
 - Bei 0,1 mm max. 0,2%
 - Bei 0,05 mm max. 0,05%
 - Bei 0,01 mm max. 0,005%
- Hauptbestandteile näher definiert in Tabellen 7.3.16 und 7.4.3: Aschen aus kommunalen Klärschlämmen entsprechend der deutschen Klärschlammverordnung (AbfKlärV)
- Minimum P_2O_5 -Gehalt nach Abschnitt 1.2, Nr. 1.2.9: 10%, angegeben in P_2O_5 löslich in Mineralsäure
 - Phosphat in 2%iger Zitronensäure löslich
- Weitere Bedingungen:
Klärschlammasche ist die einzige erlaubte P-Quelle

Die Bedingung, dass das Produkt mindestens 10% mineralsäurelösliches P_2O_5 enthält wird von allen im Rahmen dieser Arbeit im Gefäßversuch verwendeten aschebasierten reinen P-Dünger erfüllt (Tab. 5.5).

Tab. 5.5: KW- und ZS-löslicher P_2O_5 -Anteil (%) aschebasierter, reiner P-Dünger

Rohasche	Cl-Donator	Beheizungstechnik	KW-lösliches P_2O_5 (%)	ZS-lösliches P_2O_5 (%)
KSA 2	$CaCl_2$	direkt	19	13
KSA 2	$MgCl_2$	indirekt	17	16
KSA 2	$CaCl_2$	indirekt	17	15
KSA 1	$CaCl_2$	direkt	18	13
KSA 1	$CaCl_2$	indirekt	16	13
KSA 1	$MgCl_2$	indirekt	17	16

Bezüglich der erforderlichen Korngröße können keine Aussagen getroffen werden, da dieser Parameter bislang noch nicht untersucht wurde.

Von den in der EU-Verordnung gelisteten Düngemitteltypen entsprechen die aschebasierten, reinen P-Dünger am ehesten einem:

Aluminium-Calciumphosphat

Anhang 1, A: mineralische Einnährstoffdünger, A2: Phosphatdünger

- Typenbezeichnung Nr. 6: Aluminium-Calciumphosphat
“Durch thermischen Aufschluss und Vermahlen in amorpher Form gewonnenes Erzeugnis, das als Hauptbestandteil Aluminium- und Calciumphosphat enthält”
- Minimum P_2O_5 Gehalt: 30%, bewertet mineralsäurelösliches als P_2O_5 , bei dem mindestens 75% des angegebenen P_2O_5 -Gehaltes in alkalischem Ammoncitrat (Extraktion nach Joulie) löslich sind
- Mahlfinheiten:
 - mindestens 90% Siebdurchgang bei 0,160 mm lichter Maschenweite
 - mindestens 98% Siebdurchgang bei 0,630 mm lichter Maschenweite

Allerdings liegt der P_2O_5 -Gehalt der hier untersuchten Produkte mit 16-22% unter den erforderlichen 30%. Außerdem beträgt der in alkalischem Ammoncitrat lösliche P_2O_5 -Gehalt der Aschen weniger als 75% des königswasserlöslichen P-Gehaltes. Für unaufgeschlossene, reine P-Aschen wurde eine Löslichkeit von 0,4-10% des königswasserlöslichen P_2O_5 -Gehaltes in alkalischem Ammoncitrat ermittelt, für die teilaufgeschlossene P-Aschen wurde lag die Löslichkeit bei 26 bzw. 40% P_2O_5 (Kap. 4.1.6). Es muss dabei bemerkt werden, dass

der in alkalischem Ammoncitrat lösliche P-Gehalt der Aschen bislang nur mit der Extraktionsmethode nach Petermann ermittelt wurde. Allerdings kann angenommen werden, dass sie vergleichbare Ergebnisse wie die Joulie-Methode liefert. Sowohl das Problem des zu niedrigen P_2O_5 -Gehaltes, als auch der zu geringen P-Löslichkeit in alkalischem Ammoncitrat könnte z.B. durch das Vermischen der Aschen mit Triple-Superphosphat gelöst werden. Wie in Kapitel 4.1.6 beschrieben, kann die Wasserlöslichkeit thermochemisch behandelter Klärschlammaschen durch einen Teilaufschluss mit Schwefelsäure deutlich erhöht werden. Bislang ist in der DüMV nur ein aus mineralischem Rohphosphat teilaufgeschlossener P-Dünger gelistet:

Teilaufgeschlossene Rohphosphate

- Anlage 1, Abschnitt : mineralische Einnährstoffdünger
- Abschnitt 1.2 Phosphatdünger, Nr. 1.2.4: teilaufgeschlossene Rohphosphate mit Magnesium
- Mindestgehalt P_2O_5 : 20%; davon 40% wasserlöslich
- Mindestgehalt MgO: 6%
- Hauptbestandteile:
 - Monocalciumphosphat
 - Tricalciumphosphat
 - Calciumsulfat
 - Magnesiumsulfat
- Teilaufschluss gemahlenen Rohphosphates mit Schwefel- oder Phosphorsäure.

Eine vergleichbare Typenbezeichnung findet sich ebenfalls in der Europäischen Düngemittelverordnung 2003/2003 (Typ Nr. 3).

Da die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten teilaufgeschlossenen Aschen nur einen königswasserlöslichen P_2O_5 -Gehalt von 15 bzw. 16% (siehe S. 64, Tab. 21) vorweisen, ist es notwendig, diesen Gehalt zu erhöhen, um die in der DüMV genannte Forderung eines Mindestgehaltes 20% P_2O_5 zu erfüllen. Dies kann durch die Verwendung von Phosphorsäure anstatt von Schwefelsäure für den Teilaufschluss der Aschen erreicht werden. Auch die erforderliche Wasserlöslichkeit von 40% des P_2O_5 -Totalgehaltes wurde von den in dieser Arbeit verwendeten teilaufgeschlossenen Aschen nicht erfüllt; der wasserlösliche Anteil lag nur bei 25 bzw. 34% (siehe Kap 4.1.6). Es kann jedoch angenommen werden, dass ein Aufschluss mit mehr als 15 w% der jeweiligen Säure die Wasserlöslichkeit

teilaufgeschlossener Klärschlammaschen auf das geforderte Niveau anhebt. Wenn durch die vorgeschlagenen Behandlungsschritte die erforderlichen Merkmale eines „teilaufgeschlossenen Rohphosphates“ von den thermochemisch behandelten Klärschlammaschen erfüllt werden, kann entsprechend eine Neudefinition einer „teilaufgeschlossenen, thermochemisch behandelten Klärschlammasche“ in Erwägung gezogen werden. Fraglich ist, ob bei einer Neudefinition ein Mindestgehalt von 20% P_2O_5 festgelegt werden muss oder ob, entsprechend der charakteristischen P_2O_5 -Gehalte von thermochemisch behandelter Klärschlammaschen, die nicht selten unter 20% P_2O_5 liegen, ein geringerer Mindestgehalt angesetzt werden kann. Falls bei der thermochemischen Behandlung $MgCl_2$ als Chlordonator verwendet wird, kann auch der Zusatz „mit Mg“ beigefügt werden, wie es für das teilaufgeschlossene Rohphosphat der Fall ist. Der geforderte Minimalgehalt von 6% MgO wird von allen $MgCl_2$ -Varianten überschritten.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten aschebasierten PK-Dünger können folgenden bereits existierenden Mehrnährstoffdüngemitteltypen zugeordnet werden:

a) deutsche Düngemittelverordnung:

PK-Dünger

Anlage 1, Abschnitt 2 der DüMV:

- Nr. 2.3: PK-Dünger können ausschließlich aus Klärschlammasche hergestellt werden (Tabelle 7)

Der geforderte Minimalgehalt von 5% P_2O_5 konnte für alle aschebasierten PK-Dünger bestätigt werden. Des weiteren müssen die Daten zur P-Löslichkeit nach Anhang 2, Tabelle 5, Nr. 5.7 angegeben werden als:

- wasserlöslicher Anteil (4.2.1),
- in 2%iger Zitronensäure löslicher Anteil (4.2.6) oder
- mineralsäurelöslicher Anteil (4.2.11) (Anhang 2, Table 4).

Für diesen Düngemitteltypen werden keine Mindestlöslichkeiten vorgeschrieben.

b) Europäische Düngemittelverordnung:

PK-Dünger

Anhang 2, B: mineralische Mehrnährstoffdünger, B4:

„Auf chemischem Wege oder durch Mischung gewonnenes Erzeugnis ohne Zusatz von Nährstoffen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs.“

- Nährstoffmindestgehalte:

- P_2O_5 : 5%
- $P_2O_5+K_2O$: 18%

Für die P-Löslichkeiten existieren verschiedene Optionen, von denen eine von dem Düngemittel erfüllt werden muss:

- Option 1 (die P-Quelle entspricht keiner der für reine P-Dünger definierten P-Quellen): Spalte 5, Nr. 1:
 - wenn Wasserlöslichkeit (W) $P_2O_5 < 2\%$:
 - Löslichkeit in neutralem Ammoniumcitrat (NAC) muss angegeben werden
 - wenn Wasserlöslichkeit (W) $P_2O_5 \geq 2\%$:
 - Löslichkeit in neutralem Ammoncitrat + Wasser und Löslichkeit in W müssen angegeben werden

Diese Option könnte ohne Veränderung der aschebasierten Produkte direkt erfüllt werden.

- Option 2 (einer der P-haltigen Bestandteile ist Aluminium-Calciumphosphat): Spalte 5, Nr. 2b:
 - wasserlöslicher P_2O_5 -Gehalt mindestens 2%
 - mineralsäurelöslicher P_2O_5 -Gehalt mindestens 5%, davon mindestens 75% in alkalischem Ammoncitrat (nach Joulie) löslich

Die Löslichkeit ist anwendbar nach dem Abzug der Wasserlöslichkeit. Diese Option kann nur erfüllt werden, wenn die Parameter P-Gehalt und P-Löslichkeit verbessert werden.

- Option 3 (wenn Aluminium-Phosphat einziger P-Bestandteil ist): Spalte 5, Nr. 3:
 - der mineralsäurelösliche P-Gehalt muss angegeben werden, davon mindestens 75% in alkalischem Ammoncitrat (nach Joulie) löslich
 -

Option 3 birgt die gleichen Schwierigkeiten wie Option 2.

- Bezüglich der Mahlfeinheiten der P-Hauptbestandteile für Aluminium-Calciumphosphate gilt für alle drei oben genannten Optionen:
 - mindestens 90% Siebdurchgang bei 0,160 mm lichter Maschenweite

Demzufolge entsprechen die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Aschen mehreren durch deutsche und europäische Gesetzgebung definierten Düngemitteltypen. Weiteren Düngemitteltypen könnte entsprochen werden, wenn die Produkte durch veränderte Behandlungsschritte oder aber z.B. durch Mischen mit einem TSP modifiziert werden würden (Tab. 5.6).

Tab. 5.6: Mögliche Typenbezeichnungen thermochemisch behandelter Klärschlammaschen nach deutschen und europäischen Düngemittelverordnung

Produkt	Typenbezeichnung	aktuelle DüMV	aktuelle europ. Verordnung	neue Definition erforderlich
P 18 (Einnährstoffdünger)	P-Dünger, hergestellt aus thermochemisch behandelter Klärschlammasche	✓		
	Aluminium- Calciumphosphat		✓*	
teilaufgeschlossene, thermochemisch behandelte Klärschlammasche	-			✓
PK (9-26) (Mehrnährstoffdünger)	PK-Dünger	✓	✓	

* Veränderung von Parametern P-Gehalt und P-Löslichkeit notwendig, um die gesetzlichen Vorgaben zu erfüllen

5.5 Schwermetallanreicherung im System Boden-Pflanze infolge der Düngung mit thermochemisch behandelten Klärschlammaschen (Mais)

Eine Schwermetallbelastung von Böden, z.B. durch Dünggeeintrag oder andere Quellen, kann zu einem verstärkten Schwermetallübergang in Pflanzen führen. Mögliche Folgen sind eine Schädigung der Pflanze oder, bei einer weniger toxischen Wirkung, erhöhte Schwermetallkonzentrationen im Pflanzenmaterial und ein Weitertransfer der Schwermetalle in die Nahrungskette (BVB, 2000). Daher galt es im Rahmen dieser Arbeit zu ermitteln, ob es im Vergleich zu einer ungedüngten und einer mit einem konventionellen Mineraldünger versorgten Variante durch die Gabe thermochemisch behandelter Klärschlammaschen zu höheren Schwermetallkonzentrationen im Substrat und den Ernteprodukten kommt.

Durch die thermochemische Behandlung erfolgt eine signifikante Schwermetallentfrachtung der Klärschlammaschen, daher ist die behandelte Asche ein deutlich schwermetallärmeres Produkt als ihre unbehandelte Ausgangs(Roh-)Asche. Im Vergleich zu konventionellen mineralischen PK- und P-Düngern sind in Abhängigkeit von Ausgangsasche und Beheizungsprozess einige Elemente (z.B. Al, As, Fe) in den aschebasierten Düngern teilweise deutlich höher konzentriert, einige dagegen (z.B. Cd und Cr [PK-Kontrolle]) deutlich niedriger. Allerdings sind weniger die totalen Schwermetallgehalte der Dünger, sondern vielmehr die Schwermetallfrachten, die mit der Gabe des jeweiligen Düngers in das Substrat gelangen, von Interesse. Die Kalkulation der Schwermetallfrachten zeigte erwartungsgemäß je nach Element einen mehr oder weniger deutlicher Anstieg mit steigender P-Gabe. Dabei war für einige Elemente eine deutliche Abhängigkeit der Fracht von der Ausgangsasche bzw. Fällungsstrategie (z.B. Al: KSA1 > KSA2, Fe: KSA2 > KSA1) und von der verwendeten Beheizungstechnik (z.B. Cu: dir > ind) feststellbar. Grundsätzlich lagen die für die SSP-Kontrolle berechneten Frachten auf einem niedrigeren Niveau im Vergleich zu den aschebasierten Varianten. Allerdings konnte in den meisten Fällen zwischen den kalkulierten Frachten und den königswasserlöslichen Schwermetallgehalten im Versuchssubstrat bzw. im Spross der Maispflanzen kein Zusammenhang festgestellt werden. So konnte z.B. mit steigenden P-Stufen und gleichzeitig steigenden kalkulierten Zn-Frachten kein Konzentrationsanstieg von Zn im oberirdischen Teil der Maispflanzen festgestellt werden. Vielmehr waren die Zn-Gehalte der P-Nullvariante auf dem selben Niveau wie jene der gedüngten Varianten (Abb. 4.39 i). Dies ist möglicherweise das Resultat der geogenen Grundbelastung des Versuchssubstrates, die mit 19 mg/kg Zn bereits um mehr als das 10-fache über der durchschnittlichen Zn-Fracht durch die Düngergabe lag. Es ist auch denkbar, dass das durch die Gabe von thermochemisch behandelten Klärschlammaschen in den Boden gelangte Zn überhaupt nicht, oder aber erst mittel- oder langfristig nach chemischen Umwandlungsprozessen im Substrat pflanzenverfügbar ist. Oder es ist gut verfügbar, wird aber effektiv von der Wurzel-Spross-Barriere abgefangen und wird nicht in die oberirdischen Pflanzenteile weiterverlagert. Für den Hafer, ebenso wie Mais eine einkeimblättrige Kulturpflanze, wurde die Existenz dieser Barriere bereits nachgewiesen (Schönbuchner, 2002). Für Klärschlamm konnte dagegen in der Vergangenheit im Gefäßversuch ermittelt werden, dass der Zn-Gehalt in Maispflanzen mit steigender Klärschlammrate und Zn-Fracht ansteigt, was darauf hinweist, dass das in organisch vorliegende Zn aus Klärschlämmen pflanzenverfügbar ist (Mortvedt & Giordano, 1975). Folgt man dieser Argumentation, so führt die Verbrennung von Klärschlamm bzw. die zusätzliche thermochemische Behandlung

von Klärschlammaschen möglicherweise zu einer Immobilisierung des enthaltenen Zn und möglicherweise auch von anderen Elementen, für die keine Effekte steigender P-Stufen bzw. Frachten auf die Sprossgehalte, auch im Vergleich zur P-Nullvariante, messbar waren. Allerdings kamen Cunningham et al. (1975), mittels Gefäßversuch zu dem Schluss, dass Zn ebenso wie die Elemente Cr und Cu in seiner anorganischen Form im Vergleich zur organischen Form besser pflanzenverfügbar ist. In diesem Fall wäre als weitere mögliche Ursache für die schlechte Verfügbarkeit von Zn an die P-Zugabe zu denken: Von einer herabgesetzten Pflanzenaufnahme von Zink infolge relativer P-Überschüsse berichtet z.B. Alloway (1999).

Für Chrom wurde konnte allerdings die Aussage von Cunningham et al. (1975) bezüglich einer guten Verfügbarkeit der anorganischen Form durch die Ergebnisse des Gefäßversuches mit aschebasierten P-Düngern bestätigt werden: die Cr-Gehalte in der oberirdischen Pflanzenmasse der gedüngten Varianten lag in den meisten Fällen über jenen der P-Nullvariante (Abb. 4.37 d). Offensichtlich ist das durch die Dünger dem Versuchssubstrat zugeführte anorganische Cr bereits in der frühen Vegetationsperiode zu einem gewissen Anteil pflanzenverfügbar. Bei Versuchen mit Klärschlamm wurde dagegen in der Vergangenheit dagegen beobachtet, dass der Chromgehalt im Spross von Maispflanzen nicht durch die Klärschlammdüngung beeinflusst wird. Die Versuchsansteller schlossen daraus, dass Cr aus Klärschlämmen nicht verfügbar ist (Mortvedt & Giordano, 1975; Zwarich & Mills, 1979).

Neben dem Chrom wird auch dem in Klärschlamm enthaltenen Eisen eine geringe Verfügbarkeit zugeschrieben (Williams, 1985). Allerdings wurde im Versuch mit aschebasierten P-Düngern beobachtet, dass im oberirdischen Teil der gedüngten Maispflanzen teilweise höhere Eisenkonzentrationen vorlagen als in jenem der ungedüngten Varianten (Abb. 4.37 f). Möglicherweise ist das Eisen aus thermochemisch behandelten Klärschlammaschen besser verfügbar als jenes aus Klärschlämmen.

Auch für As waren in den gedüngten Versuchspflanzen grundsätzlich höhere Gehalte als in den ungedüngten Varianten zu erkennen.

Für die SSP-Variante wurden in der oberirdischen Pflanzenmasse höhere Cd-Gehalte im Vergleich zu den aschebasierten Varianten festgestellt. Die deutlich höheren kalkulierten Cd-Frachten wurden allerdings durch die königswasserlöslichen Bodengehalte nach der Ernte nicht bestätigt. Die Gehalte lagen zwar grundsätzlich über jenen der aschebasierten Varianten, aber bei weitem nicht auf einem derartig hohen Niveau, wie es die kalkulierten Frachten vermuten ließen. Die hohen Cd-Gehalte des SSP sind auf die, je nach Ursprung, teilweise sehr

hohen Cd-Gehalte sedimentärer Rohphosphate zurückzuführen. Bei der Weiterverarbeitung des Rohphosphates zu einem SSP verbleibt das enthaltene Cd im Endprodukt (Finck, 1992). Daher liegen die Cd-Gehalte auf einem derartig hohen Niveau, dass es durch die SSP-Düngung zu den teilweise deutlich erhöhten Cd-Gehalten vor allem im Spross, und tendenziell auch im Substrat kommt. Diese Beobachtungen deuten stark darauf hin, dass zumindest das im SSP enthaltene Cd in einer gut löslichen Form vorlag, was immer zu einer guten Pflanzenverfügbarkeit dieses Elementes führt (Kabata-Pendias & Kabata, 2001). Somit kam es bereits nach einer kurzen Vegetationsperiode je nach Anfangskonzentration im Substrat zu unterschiedlichen Konzentrationen im Spross. So konnten sowohl für aus Klärschlamm stammendes organisches Cadmium, als auch für die anorganische Form dieses Elementes im Gefäßversuch mit Mais mit steigenden Frachten höhere Cd-Konzentration im Pflanzenspross (5 Wochen Vegetationszeit) ermittelt werden (Street et al., 1978). Neben der guten Verfügbarkeit beobachteten die Versuchsansteller darüber hinaus allerdings sinkende Cd-Konzentration in den Maissprosslingen infolge von P-Düngung. Auch Alloway (1999) berichtet von einer herabgesetzten Pflanzenaufnahme von Cadmium durch P-Überschüsse. Dieser Beobachtung entspricht der im Gefäßversuch mit reinen P-Düngern festgestellten deutlichen Abnahme der Cd-Konzentration im Pflanzenspross der SSP-Variante auf P-Stufe 750 im Vergleich zu den beiden niedrigeren P-Stufen 250 und 500 (Abb. 37 c).

Wie erwähnt, konnte für die übrigen der untersuchten Elemente kein eindeutiger Einfluss von P-Düngung und steigenden P-Stufen auf Boden- und Sprossgehalt beobachtet werden. Auch wenn im Rahmen dieser Arbeit die Elementgehalte in den Wurzeln der Versuchspflanzen nicht untersucht wurden, kann angenommen werden, dass trotz unterschiedlich hoher Schwermetallfrachten in einer Vegetationsperiode von 10 Wochen nur ein Transfer in die Wurzeln der Versuchspflanzen stattfand. Ein Weitertransfer in den Pflanzenspross erfolgte innerhalb dieser 10 Wochen jedoch nicht. Dies entspricht den Beobachtungen von Schick (2006). In einem Gefäßversuch zur Pflanzenverfügbarkeit von Uran aus verschiedenen P-haltigen Düngern konnte kein signifikanter Zusammenhang zwischen der kalkulierten Uranfracht durch P-Düngung und der Urankonzentration im Spross der Versuchspflanzen, in diesem Fall ebenfalls Mais, festgestellt werden. In den Wurzeln der Versuchspflanzen zeigte sich dagegen schon nach einer Vegetationszeit von 46 Tagen eine signifikante Abhängigkeit der U-Konzentration von der Uranfracht; steigende P-Düngung führte zu steigenden U-Konzentrationen in den Wurzeln. Es ist bekannt, dass die Wurzeln bestimmter Pflanzenarten als Barriere für toxische oder aber nicht essentielle Elemente fungieren (Mordtvedt, 1994; Schönbuchner, 2002). Ob und in welchem Maße es durch die Düngung mit thermochemisch

behandelten Klärschlammaschen zu einer erhöhten Schwermetallakkumulation in den Bereichen Boden-Wurzel-Spross kommt, muss in weiteren, unterschiedlich angelegten Gefäß- und Feldversuchen ermittelt werden. Die Unterschiede sollten z.B. in den Parametern Schwermetallfracht, Bodentyp, organische Substanz, pH-Wert des Versuchssubstrates, behandelte Klärschlammasche (unterschiedliche Herkunft → unterschiedliche Elementzusammensetzung) und Versuchskultur liegen. Bezüglich der Verfügbarkeit von aus Klärschlamm stammenden Metallen konnte bereits ein starker Einfluss von Zusammensetzung und Menge des gedüngten Klärschlammes, sowie des pH-Wertes des Bodens, der Kalkung und der organischen Substanz im Boden nachgewiesen werden (John & Van Laerhoven, 1979). Des weiteren sollten einige dieser Vegetationsversuche über mehrere Vegetationsperioden andauern, da es möglicherweise mit der Zeit zu einer Umwandlung der durch Düngung zugeführten Schwermetalle im Boden und somit zu einer veränderten Pflanzenverfügbarkeit kommt. Durch die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse kann festgestellt werden, dass die Düngung mit thermochemisch behandelten Klärschlammaschen im Vergleich zu einem konventionellen SSP zu geringeren Cd-Frachten führt. Aus diesen niedrigeren Frachten resultieren im Gefäßversuch vor allem niedrigere Cd-Gehalte in der oberirdischen Pflanzentmasse von Mais, tendenziell auch niedrigere königswasserlösliche Cd-Gehalte im Substrat.

5.6 Sortentypische Schwermetallaufnahme zweier Winterweizensorten im Gefäßversuch

Die Ergebnisse des Gefäßversuches mit den zwei Winterweizensorten „Disponent“ und „Monopol“ zeigten, dass sowohl für den Trockenmasseertrag als auch für die Gehalte von P, Mn und bestimmten Schwermetallen sortentypische Unterschiede bestanden. Für die Elemente Al, Cr, Fe, Mn und Ni konnten in der oberirdischen Pflanzenmasse der Monopolvarianten höhere Gehalte ermittelt werden, wobei die Unterschiede zu Disponent allerdings nicht in allen Fällen auf einem statistisch signifikanten Niveau lagen. In der oberirdischen Pflanzenmasse der Disponentvarianten waren dagegen neben P eindeutig höhere Cd- und Zn-Konzentrationen und tendenziell auch höhere Cu- und As-Konzentrationen zu beobachten. Die Pb-Aufnahme lag dagegen für alle Varianten auf einem ähnlichen Niveau.

Eine unterschiedliches Nährstoffaneignungsvermögen der beiden Weizensorten „Disponent“ und „Monopol“ wurde im Feldversuch bereits nachgewiesen, denn es wurden für bestimmte Nährstoffe in der oberirdischen Pflanzenmasse signifikante Konzentrationsunterschiede zwischen den Sorten ermittelt (Schnug & Strampe, 1987). Dies ist auf physiologische und

morphologische Unterschiede der Sorten einer Kulturart zurückzuführen (Saric, 1962 nach: Schnug & Strampe, 1987). Die Sorte „Disponent“ tendierte im Feld zur geringeren Aufnahme der Nährstoffe P, K und Ca, sowie zu einer hohen Mn-Aufnahme. Die Winterweizensorte „Monopol“ dagegen wies deutlich niedrigere Mn- und höhere P-, K- und Ca-Gehalte auf (Schnug & Strampe, 1987). Die Versuchsansteller führten diese gegensätzliche Nährstoffaneignung der beiden Weizensorten auf zwei unterschiedliche Mechanismen zurück: Während die Sorte Monopol aufgrund eines großräumigeren Wurzelsystems ein besseres Aneignungsvermögen für P besitzt, muss die für diese Sorte beobachtete geringere Aneignung von Mangan entsprechend ebenfalls physiologische Ursachen haben, da das umfangreiche Wurzelsystem eine mindestens unveränderte Mangananreicherung ermöglichen sollte. Es wurde daher vermutet, dass Monopol zwar ein räumlich größeres Wurzelsystem besitzt, dieses aber mit einer geringeren Seitenwurzelzahl und somit einer geringeren Reduktionskapazität der Wurzel verbunden ist (Schnug & Strampe, 1987). Die im Gefäßversuch erlangten Ergebnisse bestätigen jene des Feldversuches nicht. Während im Feld die Variante „Disponent“ ein geringeres P- und höheres Mn-Anreicherungsvermögen als „Monopol“ zeigte, verhielt sich dies im Gefäßversuch nach einer Vegetationsperiode von 12 Wochen genau gegensätzlich: höhere P-Konzentration und niedrigere Mn-Konzentrationen im Pflanzenspross der Variante „Disponent“ im Vergleich zu „Monopol“. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass sich die Wurzelentwicklung während der Wachstumsphase von Pflanzen im Feld grundlegend von der Entwicklung im Versuchsgefäß unterscheidet. Aufgrund des nur begrenzten Platzes im Gefäß wird die Wurzelentwicklung der Versuchspflanzen gehemmt, was u.a. zu einem begrenzten Wurzelvolumen der Versuchspflanzen führen kann (Bierman & Rosen, 1994b). Eine andere Wurzelentwicklung im Gefäß, als es für die beiden Sorten im Feld charakteristisch ist, kann als ein Grund der verschiedenen Ergebnisse von Feld- und Gefäßversuch gesehen werden, da damit der oben beschriebene physiologische Unterschied nicht mehr gegeben ist.

Anders als im Feldversuch waren im Gefäßversuch auch Unterschiede bezüglich des Trockenmasseertrages zwischen den beiden Weizensorten erkennbar, die auf einem statistisch signifikanten Niveau lagen. Da kein Unterschied hinsichtlich des verfügbaren P-Gehaltes (P_{CAL}) im Boden der Varianten nach der Ernte festzustellen war, muss eine andere Größe den unterschiedlichen hohen Trockenmasseertrag der beiden Winterweizensorten beeinflusst haben. Möglicherweise besaß „Monopol“ zu Vegetationsbeginn ein größeres P-Aufnahmevermögen als Disponent, wodurch alle Monopolvarianten einen höheren Trockenmasseertrag erzielten. Da, wie bereits erwähnt, Monopol im Vergleich zu Disponent

ein großräumigeres Wurzelnetz ausbildet, kann angenommen werden, dass diese Eigenschaft zum Entwicklungsbeginn, als für die Wurzeln noch genug Platz im Versuchsgefäß war, trotz späterer räumlicher Begrenzung zu Vorteilen in der Nährstoffaufnahme und somit zu einer größeren Trockenmassebildung führte. Betrachtet man allerdings sowohl die P-Gehalte der Varianten als auch die daraus errechnete P-Aufnahme (Abb. 4.15 a und b), zeigte die Sorte „Disponent“ in allen Fällen trotz des niedrigeren Trockenmasseertrages nach einer Vegetationsdauer von 12 Wochen höhere P-Aufnahmeraten als Monopol, die mit Ausnahme der P-Nullvariante statistisch signifikant waren.

Neben Unterschieden im Trockenmasseertrag und der P- und Mn-Aneignung konnten, wie bereits erwähnt, auch für weitere Elemente je nach Weizensorte unterschiedliche Ergebnisse festgestellt werden: für die Elemente Al, Cr, Fe, Mn und Ni wurden in der oberirdischen Pflanzenmasse der Monopolvarianten höhere Gehalte ermittelt, wobei die Unterschiede zu Disponent allerdings nicht in allen Fällen auf einem statistisch signifikanten Niveau lagen. Des weiteren war bei Al, Cr, Mn und Fe der Unterschied zwischen den zwei Weizensorten bei der P-Nullvariante stärker ausgeprägt als bei den gedüngten Varianten. Demzufolge stammten die aufgenommenen Metalle nicht in erster Linie aus dem Düngern, sondern aus dem Bodenvorrat. In der oberirdischen Pflanzenmasse der Disponentvarianten waren dagegen neben P höhere As-, Cd-, Cu- und Zn-Konzentrationen zu beobachten als bei Monopol. Insbesondere für die Elemente As und Cd, aber auch für Cu und Zn war zu sehen, dass in vielen Fällen die Aufnahme von Disponent aus den Düngevarianten signifikant höher als die aus der P-Nullvariante war. Im Gegensatz zu Al, Cr, Fe und Mn bestand für diese Elemente demzufolge ein Düngereinfluss auf die Elementaufnahme. Der Düngereinfluss war mit der Ausnahme von Cr (die geogene Grundbelastung des Versuchssubstrates mit Cr [8,9 mg/kg] lag unter der von Zn [19 mg/kg]) für jene Elemente zu beobachten, die geogen in deutlich niedrigeren Konzentrationen im Versuchssubstrat vorlagen. War die geogene Elementkonzentration dagegen bereits sehr hoch, war kein Düngereinfluss auf die Aufnahme des jeweiligen Elementes erkennbar. So konnten für Al und Fe Gehalte im Versuchssubstrat vor Versuchsbeginn ermittelt werden, die bis um mehr als das Tausend (z.B. im Vergleich zu As)- oder Zehntausendfache (z.B. im Vergleich zu Cd) über den Gehalten der übrigen untersuchten Schwermetalle lagen. Dass es bezüglich der Pb-Aufnahme zu keinen nennenswerten Unterschieden zwischen den beiden Weizensorten kam, ist offenbar darauf zurückzuführen, dass Blei zwar grundsätzlich von Pflanzen aufgenommen werden kann, generell aber eine geringe Löslichkeit und Mobilität besitzt (Alloway, 1999). Sowohl im Gefäßversuch, als auch im Feld konnte in früheren Versuchen für Weizen ebenfalls eine nur

geringe Bleiaufnahme nachgewiesen werden (Zwarich & Mills, 1979). Um zusätzliche Hinweise auf das sortentypische Aneignungsvermögen von den beiden Winterweizensorten „Disponent“ und „Monopol“ zu bekommen, sind weitere Vegetationsversuche nötig, von Vorteil ist neben der Elementanalyse der oberirdischen Pflanzenmasse auch jene der Wurzeln.

6 Zusammenfassung/Summary

Ziel dieser Arbeit war die Ermittlung der Düngewirkung thermochemisch behandelter Klärschlammaschen mittels zweier Vegetationsversuche mit Mais. Als P-Quelle dienten dabei im ersten Versuchsjahr aschebasierte 5 PK-Dünger, im zweiten Versuchsjahr 8 aschebasierte reine P-Dünger, von denen zwei Produkte zusätzlich zur thermochemischen Behandlung mit Schwefelsäure teilaufgeschlossen waren. Zusätzlich zur Düngewirkung war der Effekt einer unterschiedlichen thermochemischen Behandlung (verschiedene Chlordonatoren, Klärschlammaschen unterschiedlicher Herkunft, direktes oder indirektes Beheizungsverfahren) auf Schwermetallgehalt und P-Löslichkeit der Aschen in verschieden starken Extrakten Gegenstand dieser Arbeit. Durch die ermittelten P-Löslichkeiten und die Ergebnisse des Vegetationsversuches mit reinen P-Aschen sollten Rückschlüsse auf die geeignete P-Extraktionsmethode zur Charakterisierung der P-Verfügbarkeit von thermochemisch behandelten Klärschlammaschen gezogen werden. Zusätzlich sollte ermittelt werden, ob es im Vergleich zu einem konventionellen SSP zu erhöhten Schwermetallkonzentrationen in Versuchssubstrat und Versuchspflanzen kommt. Als Weiterführung eines früheren Versuches, der die sortentypischen Unterschiede der Nährelementkonzentration bei Winterweizen zum Gegenstand hatte, wurde zusätzlich zu dem Versuch mit Mais und reinen P-Düngern ein Versuch mit den Winterweizensorten „Disponent“ und „Monopol“ angesetzt. Dieser sollte die Frage beantworten, ob nach der Düngung mit thermochemisch behandelten Klärschlammaschen, wie schon für Nährstoffe beobachtet, auch sortentypische Unterschiede hinsichtlich der Schwermetallkonzentration im Spross der Weizenpflanzen bestehen.

Die agrochemischen Untersuchungen der thermochemisch behandelten Klärschlammaschen im Labor erbrachten die folgenden Ergebnisse:

- 1) Die thermochemische Behandlung führte zu einer signifikanten Schwermetallentfrachtung bezüglich der Elemente Cd, Cu, Pb und Zn. Die Gehalte von As, Al, Cr, Fe und Ni wurden dagegen nur geringfügig reduziert. Einen besonders starken Einfluss auf die Schwermetallgehalte hatte die Beheizungstechnik (direkt oder indirekt), aber auch der Chlordonator und die Elementgehalte der Ausgangsasche wirkten sich auf den Gehalt bestimmter Elemente aus. So zeigten besonders die Gehalte von Al, As, Cr, Fe und Ni, die wie erwähnt durch die Behandlung nur zu einem geringen Maße entfernt werden, eine

starke Abhängigkeit vom Gehalt in der Ausgangsasche. Die Cu- und Zn-Gehalte waren dagegen stark von der Beheizungstechnik abhängig. Im Vergleich zu einem konventionellen Single-Superphosphat waren, unabhängig von der verwendeten Ausgangsasche, insbesondere die Fe- und Al-Gehalte der behandelten Aschen auf einem deutlich höheren Niveau, das Element Cadmium lag dagegen in den aschebasierten Produkten erwartungsgemäß deutlich niedriger konzentriert vor. Aufgrund eines Verdünnungseffektes bei der Herstellung von aschebasierten Mehrnährstoffdüngern (hier: PK) wiesen diese ausnahmslos signifikant niedrigere Schwermetallgehalte als ihre Ausgangsaschen auf.

- 2) Im Vergleich zur Rohasche war durch die thermochemische Behandlung ein Anstieg der P-Löslichkeiten in Wasser, Zitronensäure und Ameisensäure zu beobachten. Allerdings lag der Gehalt an wasserlöslichem P mit $< 1\%$ von P_{KW} auch in behandelten Aschen auf einem vernachlässigbar geringen Niveau. Mittels eines Teilaufschlusses mit 15 w-% einer 94%igen Schwefelsäure konnte eine deutliche Erhöhung der Wasserlöslichkeit auf bis zu 34% von P_{KW} erreicht werden. Die Löslichkeiten in alkalischem Ammoncitrat (AAC) und neutralem Ammoncitrat (NAC_{EU}) wurden durch die Verwendung von $CaCl_2$ als Chlordonator negativ beeinflusst, während für sie, ebenso wie für die sequentielle Extraktion ($W_{FN}+NAC_{FN}$), bei der Verwendung von $MgCl_2$ ein Anstieg der P-Löslichkeiten zu beobachten war. Generell führte die Verwendung von $MgCl_2$ als Chlordonator im Vergleich zu $CaCl_2$ zu höheren P-Löslichkeiten. Wie schon für die Schwermetallgehalte beobachtet, hatte die Art der Beheizungstechnik auch Einfluss auf die P-Löslichkeiten: die aus indirekter Beheizung stammenden Aschen zeichneten sich durch eine bessere Löslichkeit aus.
- 3) Thermochemisch behandelte Klärschlammaschen und daraus hergestellte P-haltige Mehrnährstoffdünger entsprechen mehreren bereits in der europäischen und/oder deutschen Düngemittelverordnung gelisteten Düngertypen. So wurde in die novellierte Fassung der DüMV der Düngertyp „P-Dünger aus Verbrennung von Klärschlämmen“ aufgenommen. Dagegen bedarf es noch einiger Verbesserungen bezüglich der Parameter „P-Löslichkeit in alkalischem Ammoncitrat“ und „ P_2O_5 -Gehalt“, um dem in der europäischen Verordnung gelisteten Typen

„Aluminiumphosphat“ zu entsprechen. Dies kann z.B. mittels Vermischen der Asche mit einem Triple-Superphosphat erreicht werden.

Auch die untersuchten aschebasierten PK-Dünger entsprechen sowohl in der DüMV (Anlage 1, Abschnitt 2; Nr. 2.3: „PK-Dünger können ausschließlich aus Klärschlammasche hergestellt werden“ [Tabelle 7]) als auch in der Europäischen Düngemittelverordnung 2003/2003 (Anhang 2, B: mineralische Mehrnährstoffdünger, B 4: „Auf chemischem Wege oder durch Mischung gewonnenes Erzeugnis ohne Zusatz von Nährstoffen tierischen und pflanzlichen Ursprungs“) bereits gelisteten Typen. Zudem besteht die Möglichkeit, die Aufnahme eines neuen Düngemitteltypen (z.B. teilaufgeschlossene Klärschlammasche) in die nächste Fassung der Düngemittelverordnung zu beantragen.

Die Auswertung der Vegetationsversuche mit aschebasierten PK- und P-Düngern brachte folgende Ergebnisse:

- 4) Wurde für den thermochemischen Behandlungsschritt MgCl_2 als Chlordonator verwendet oder die Asche im Anschluss an die Behandlung teilaufgeschlossen, konnten im Gefäßversuch nach einer Vegetationszeit von 8 bzw. 10 Wochen positive Düngeeffekte beobachtet werden. Tendenziell lagen für diese Varianten Trockenmasseertrag und P-Aufnahme auf dem Niveau konventioneller PK- bzw. P-Dünger. Die Verwendung von CaCl_2 führte im Vergleich zu den MgCl_2 -Varianten dagegen grundsätzlich zu einem ca. 15% niedrigeren Trockenmasseertrag und einer bis zu 35% geringeren P-Aufnahme. P_{CAL} -Gehalte im Versuchssubstrat nach der Ernte, welche die Gehalte der P-Nullvariante nicht überschritten, bekräftigten die Vermutung, dass das aus den CaCl_2 -Varianten stammende P kurzfristig nicht pflanzenverfügbar ist und somit kein Düngeeffekt dieser Varianten im Vergleich zu einer ungedüngten Variante erkennbar war.
- 5) Da es einer Vielzahl von Gefäß- und Feldversuchen bedarf, um eine bestehende Extraktionsmethode einem P-haltigen Dünger zuzuordnen, konnten im Rahmen dieser Arbeit nur erste Hinweise bezüglich der Charakterisierung von thermochemisch behandelten Klärschlammaschen ermittelt werden. Aufgrund des hohen Apatitgehaltes der aschebasierten PK- und P-Dünger bestand in den meisten

Fällen zwischen deren P-Löslichkeit im Wasserextrakt und der Trockenmassebildung, der P-Aufnahme und dem P_{CAL} -Gehalt im Substrat nach Versuchsende kein statistisch signifikanter Zusammenhang. Daher kann diese Methode nicht als geeignet angesehen werden, um die P-Wirksamkeit der behandelten Aschen zu charakterisieren. Für die aschebasierten PK-Varianten waren nur statistisch signifikante Zusammenhänge zwischen der Löslichkeit und der P-Aufnahme sowie dem P_{CAL} -Gehalt zu beobachten. So war für die P-Aufnahme und die Löslichkeiten in Ammoncitrat (alkalisch [$r=0,950^*$] und neutral [NAC_{FN} : $r=0,936^*$; NAC_{EU} : $r=0,949^*$]) und in 2%iger Ameisensäure ($r=0,956^*$) ein statistisch signifikanter Zusammenhang zu beobachten. Bezüglich des P_{CAL} -Gehaltes im Substrat zeigten statistisch signifikante Zusammenhänge mit dem durch Ammoncitrat (alkalisch [$r=0,945^*$] und neutral [NAC_{FN} : $r=0,966^{**}$; NAC_{EU} : $r=0,939^*$]) extrahierten P.

Für die aschebasierten reinen P-Dünger waren grundsätzlich die häufigsten statistisch signifikanten Zusammenhänge zwischen der Düngewirkung und den P-Löslichkeiten in neutralem Ammoncitrat (mit und ohne vorherige Wasserextraktion) zu finden. Folglich scheint für die Charakterisierung der P-Löslichkeit aschebasierter Ein- und Mehrnährstoffdünger die Extraktion mit neutralem Ammoncitrat am besten geeignet zu sein.

- 6) Die für die Düngung mit thermochemisch behandelten Klärschlammaschen kalkulierten steigenden Schwermetallfrachten mit steigender P-Stufe wurden grundsätzlich nicht durch die Gesamtgehalte in Versuchssubstrat und Spross der Versuchspflanzen zum Erntezeitpunkt widerspiegelt. Eine Ausnahme bildete die Single-Superphosphatvariante, die sich aufgrund charakteristisch hoher Cd-Gehalte im Dünger selbst auch durch vergleichsweise höhere Cd-Gehalte im Spross der Versuchspflanzen auszeichnete. Allerdings wurden im Rahmen dieser Arbeit keine Elementanalysen an den Wurzeln der Versuchspflanzen durchgeführt. Basierend auf den Ergebnissen zahlreicher früherer Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass hier eine stärkere Schwermetallanreicherung messbar gewesen wäre. Ein Weitertransfer dieser Metalle in den Spross der Versuchspflanzen wurde offensichtlich durch die in der Literatur vielfach beschriebene Wurzel-Spross-Barriere wirksam verhindert.

- 7) Ein Zusammenhang zwischen Al- bzw. Fe-Frachten durch die Düngung oder den Al- und Fe-Gehalten im Substrat nach der Ernte mit der Düngewirkung thermochemisch behandelter Klärschlammmaschen konnte grundsätzlich nicht festgestellt werden.
- 8) Die im Vegetationsversuch mit den zwei Winterweizensorte „Disponent“ und „Monopol“ erzielten Ergebnisse bestätigten eine früher durchgeführte Untersuchung im Feld nicht: Während im Feldversuch die Variante „Disponent“ ein geringeres P- und höheres Mn-Anreicherungsvermögen als „Monopol“ gezeigt hatte, verhielt sich dies im Gefäßversuch genau gegensätzlich. Dies ist möglicherweise auf eine andere morphologische und physiologische Wurzelentwicklung im Gefäß im Vergleich zu der Entwicklung im Feld zurückzuführen.

Für die Elemente Al, Cr, Fe, Mn und Ni wurden im Versuch mit aschebasierten P-Düngern im Spross von „Monopol“ höhere Gehalte ermittelt. Die Substratgehalte dieser Elemente lagen vor und auch nach der Düngergabe insbesondere für Al und Fe um ein Vielfaches über den Gehalten der übrigen untersuchten Schwermetalle (As, Cd und Cu; Ausnahme: Zn). Da die Konzentrationsunterschiede in der oberirdischen Pflanzenmasse für Al, Cr, Fe, Mn und Ni bei der P-Nullvariante stärker ausgeprägt waren als bei den gedüngten Varianten, kann für diese Elemente angenommen werden, dass ihre geogenen Gehalte im Versuchssubstrat so hoch waren, dass sie nicht vorrangig aus den Düngern, sondern aus dem Bodenvorrat aufgenommen wurden. Im Spross von „Disponent“ waren dagegen höhere As-, Cd-, Cu- und Zn-Konzentrationen zu beobachten. Die Grundbelastung des Versuchssubstrates mit diesen Elementen (Ausnahme: Zn) war deutlich niedriger, sodass ihre Aufnahme verstärkt durch die Düngemittel beeinflusst wurde und sich die gedüngten Varianten im Vergleich zur P-Nullvariante durch eine signifikant höhere Schwermetallaufnahme auszeichneten.

Summary

The purpose of this study was to determine the fertilising potential of thermochemically treated sewage sludge ashes by means of two growth experiments with maize. Five PK-fertilisers were tested in the first experiment. In the second, eight ash-based pure P-fertilisers were tested, two of which were additionally partly digested with sulphuric acid. An examination of the ashes' heavy metal concentration and P-solubility in different

extracts after various thermochemical treatments - including different chlorine-donators, sewage sludge ashes of different origin, and direct or indirect heating process - was also undertaken. The results of the growth experiments and P-solubilities were used to assess the optimal P-extraction method for characterizing the P-availability of thermo-chemically treated sewage sludge ashes. Further, whether, in comparison to a zero-P-variant and a conventional single-superphosphate variant, the addition of thermochemically treated ashes leads to higher heavy metal concentrations in the substrate and the plants shoot was investigated. Finally, as a continuation of a previous field trial that investigated genotypical differences in the nutrient uptake of winter wheat, an additional pot trial with 5 of the pure ash-based fertilisers used in the pot experiments with maize and the two winter wheat cultivars “Disponent” and “Monopol” was applied. Purpose of this trial was to answer the question if genotypical differences can be observed for heavy metal uptake, as it has previously been reported for nutrients. The agro-chemical investigations of the thermochemically treated sewage sludge ashes yielded the following results:

- 1) The thermochemical treatment resulted in a significant reduction of the Cd-, Cu-, Pb- and Zn-concentration in the ash. In contrast, the concentration of As, Al, Cr, Fe and Ni were, if at all, only marginally reduced. The heating technique (direct or indirect) had a particularly strong influence on the heavy metal concentrations, though the different chlorine donators and the differing elemental composition of the original (raw-)ash significantly influenced the concentrations of some elements in the treated ash, as well. Therefore, particularly the ash concentration of Al, As, Cr, Fe and Ni elements, which were only marginally reduced, showed a strong dependence on the elemental composition of the original ash, while Cu- and Zn-concentrations in the treated ash were very much influenced by the chosen heating technique. The Al- and Fe-concentrations of the treated ashes were in comparison to a conventional single-superphosphate notably elevated. In contrast, the Cd-concentrations of the ashes were considerably lower when compared to the single-superphosphate control. During the production of multinutrient fertilisers (here: PK-fertilisers), the addition of KCl or K₂SO₄ led to a dilution, hence the heavy metal concentrations of ash-based PK-fertilisers were, without exception, significantly lower than the concentration of the raw ashes.

- 2) In comparison to the raw ash, the thermochemical treatment led to an increase of the P-solubility in water, citric acid and formic acid. However, the concentration of water soluble P ($> 1\%$ of P_{KW}) was negligible. The partial digestion of the ashes with sulphuric acid led to a significant increase of the water-solubility up to 34% of P_{KW} . The P-solubility in alkaline ammonium citrate (AAC) and neutral ammonium citrate (NAC_{EU}) decreased when $CaCl_2$ was used as a chlorine donator for the thermo-chemical treatment. In contrast, the use of $MgCl_2$ led to an increased P-solubility in these extracts and also for the sequential extraction ($W_{FN} + NAC_{FN}$). Generally, after using $MgCl_2$ as a chlorine-donator rather than $CaCl_2$ for the thermochemical treatment, a higher P-solubility in the different extracts was observed. As it was reported for the heavy metal concentrations, the chosen heating technique had an influence on the P-solubility as well: the indirect heating technique led to a higher P-solubility than the direct heating technique.
- 3) Thermo-chemically treated sewage sludge ashes and the multinutrient fertilisers made from them fit some pre-existing fertiliser designations listed in the German and EU fertiliser legislation. The ash-based products were included in the most recent update of the German Fertiliser Ordinance, effective December 2008 (“P-fertiliser made of incinerated sewage sludge ash”). To fulfil the requirements of the fertiliser type “Aluminium-calcium phosphate”, listed in the European Fertiliser Ordinance 2003/2003, the P-solubility in alkaline ammonium citrate and the P_2O_5 -concentration of the treated ashes must be increased. This can be achieved by mixing the ashes with a triple-superphosphate. The ash-based multinutrient fertilisers correspond to a type listed in the German Fertiliser Ordinance (Annex 1, Section 2, No. 2,3: “PK fertiliser, may be produced solely from sewage sludge ash according to Table 7”) as well as in the European Fertiliser Ordinance 2003/2003 (Annex 2, B: nutrient fertilisers, B4: “Product obtained chemically or by blending, without addition of organic nutrients of animal or vegetable origin”). Moreover, the definition of a new fertiliser type (e.g. partly digested sewage sludge ash) in the coming updates of national or EU legislation would be possible.

The interpretation of the growth tests conducted with ash-based PK- and P-fertilisers led to the following results:

- 4) The use of MgCl_2 as the chlorine-donor for the thermo-chemical treatment or the partly digestion of the treated ashes led to a positive fertilising effect after a vegetation period of 8 to 10 weeks. Dry matter yield and P-uptake of these variants tended to be on the same level as those obtained by conventional mineral PK- and P-fertilisers. In comparison to the MgCl_2 -variants, the use of CaCl_2 led to a dry matter yield approximately 15 % less and to a P-uptake approximately 35% less. P_{CAL} -concentrations in the soil substrate after harvest, which did not exceed those of the zero-P-variant, confirmed the assumption that P added by the CaCl_2 -variants is not available immediately. Hence, no fertilising effect was obtained by the CaCl_2 -variants in comparison to a variant without any P addition.
- 5) Due to the number of pot and field trials required to relate a P-containing fertiliser to an established extraction method, only preliminary insights into the characterization of thermo-chemically-treated sewage sludge ashes can be offered, and must be confirmed by further investigations. As a consequence of the high concentration of apatite in ash-based PK- and P-fertilisers, no significant correlation between the P-solubility in water and dry matter yield production, nor the P-uptake and the P_{CAL} -concentration in the soil after harvest were found. Hence, this method is not suitable to characterize the P-effectivity of thermo-chemically treated sewage sludge ashes. The ash-based PK-variants showed only statistically significant correlations between solubility and P-uptake as well P_{CAL} -concentration. Concerning the P-uptake and the solubility in ammonium citrate (alkaline [$r=0,950^*$] and neutral [NAC_{FN} : $r=0,936^*$; NAC_{EU} : $r=0,949^*$]) as well as in formic acid ($r=0,956^*$), statistically significant correlations were observed. Regarding the P_{CAL} -concentration in the soil substrate, correlations with P extracted in ammonium citrate (alkaline [$r=0,956^*$] and neutral [NAC_{FN} : $r=0,966^{**}$, NAC_{EU} : $r=0,939^*$]) were found. The results of the growth tests with ash-based pure P-fertilisers showed basically the most statistically significant correlations with the P-solubility in neutral ammonium citrate (with and without prior water extraction). Hence, the

P-solubility in neutral ammonium citrate seems to be most suitable to characterize the P-solubility of ash-based mono- and multi-nutrient fertilisers.

- 6) Calculated increasing heavy metal loads due to increasing P-levels were not reflected by the heavy metal concentrations in the soil substrate and the shoots at harvest time. The single-superphosphate variant was an exception: due to the characteristically high Cd-concentrations of this fertiliser type, higher Cd-concentrations in the shoot of this variant were obtained. However, within this work the roots of the test plants were not analysed for their elemental composition. Based on the results of many studies conducted before, it can be assumed that a higher accumulation of heavy metals in the plant roots would have been measurable. A transfer of the heavy metals from the roots into the shoots was obviously inhibited by the root-shoot-barrier which has been often described in the literature.
- 7) A correlation between Al- resp. Fe-loads by fertilisation or between Al- and Fe-concentrations in the substrate after the harvest with the fertilising effects of thermo-chemically treated sewage sludge ashes did not exist.
- 8) The results of the pot experiment with the winter wheat cultivars “Disponent” and “Monopol” did not confirm the results obtained by a previous field experiment. While “Disponent” showed a lower P- and a higher Mn-uptake than “Monopol” in the field trial, the results of the pot trial were reversed. This might be the result of a different morphological and physiological root development in the pot in comparison to the development in the field.
For the elements Al, Cr, Fe, Mn and Ni, higher elemental concentrations in the shoots of “Monopol” were determined. The concentration of these elements (especially Al and Fe) in the soil before and after fertilisation exceeded that of the remaining heavy metals (As, Cd, Cu; exception: Zn) considerably. Due to the fact that the differences in shoot concentration for Al, Cr, Fe, Mn and Ni were more distinctive between the zero-P-variant than between the fertilised variants, it can be assumed that the background levels of these elements in the soil substrate were high enough and, therefore, were not primarily taken up from the fertiliser but from the pool in the soil. However, in the shoots of

“Disponent” higher As-, Cd, Cu- and Zn-concentrations were observed. The background levels of these elements (exception: Zn) were considerably lower, therefore, their plant uptake was influenced by the addition of the fertiliser and the differences in shoot concentration were more distinctive between the fertilised variants.

7 Bibliographie

Ad-hoc-Arbeitsgruppe Boden 2005: Bodenkundliche Kartieranleitung, Hrsg.: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe in Zusammenarbeit mit den Staatlichen Geologischen Diensten der Bundesrepublik Deutschland, 5. Aufl.

Adam, C., Peplinski, B., Kley, G., Kratz, S., Schick, J., Schnug, E. 2008a: Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen – Ergebnisse aus dem EU-Projekt SUSAN. Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft. Heft 3-4 (Sonderausgabe „IFAT 2008“): 55-64.

Adam, C., Schick, J., Kratz, S. 2008b: Düngemittel aus Klärschlammasche. Müllmagazin. Abfall – Rohstoff – Energie. Nr. 3: 16-20.

Adam, C., Vogel, C., Wellendorf, S., Schick, J., Kratz, S., Schnug, E. 2009: Phosphorus recovery by thermochemical treatment of sewage sludge ash – results of the European FP6-project SUSAN. In: Ashley, K., Mavinic, S., Koch, F. (Hrsg.): International conference on nutrient recovery from wastewater streams: May 10-13 the Westin Bayshore hotel and resort, Vancouver, British Columbia, Canada: 417-431.

Amberger, A. 1996: Pflanzenernährung - Ökologische und physiologische Grundlagen. Dynamik und Stoffwechsel der Nährelemente. Stuttgart: Eugen Ulmer.

Alloway, B. 1999: Schwermetalle in Böden. Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen. Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hongkong, London, Mailand, London, Paris, Singapur, Tokio: Springer.

ATV-DVWK-A 202. 2002. Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination aus Abwasser. Entwurf August 2002.

Bahrman, P. 2007: Einführung eines Quadrupol ICP-MS am Landesamt für Geologie und Bergbau Rheinland-Pfalz: ein Erfahrungsbericht über die Anschaffung einer neuen Technik, vom Kauf bis zur ersten Methodenentwicklung für geowissenschaftliche Proben. Aus: Mainzer Geowissenschaftliche Mitteilungen 35: 187-216.

Baird, C., Cann, M. 2005: Environmental Chemistry. New York: Freeman.

Bannick, C.G., Bergs, C.G., Lindner, K.-H. 2002: Verwertung von Bioabfällen und Klärschlämmen. Einführung – Verordnungen- Vollzugshilfen. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Band 123. Berlin: Erich Schmidt Verlag.

Baran, E. 1985: Zusammensetzung und Düngewirkung von Phosphat-Fällungsprodukten aus der dritten Abwasserreinigungsstufe. Dissertation, Fachbereich Agrarwissenschaften, Universität Göttingen.

Bayle, K., Tronecker, D., Wagner, J., Kreibe, S., Hoppenheidt, K., Rommel, W. 2002: Alternativen zur landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlamm aus der kommunalen Abwasserreinigung. Kurzstudie angefertigt im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen. BlfA-Texte Nr. 16.

Bierman, P.M., Rosen, C.J. 1994a: Phosphate and trace metal availability from sewage-sludge incinerator ash. *Journal of Environmental Quality* 23: 822-830.

Bierman, P.M., Rosen, C.J. 1994b: Sewage sludge incinerator ash effects on soil chemical properties and growth of lettuce and corn. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 25 (13): 2409-2437.

Bierman, P.M., Rosen, C.J., Bloom, P.R., Nater, E. A. 1995: Soil solution chemistry of sewage-sludge incinerator ash and phosphate fertilizer amended soil. *Journal of Environmental Quality* 24: 279-285.

Böhm, R. 2007: Seuchenhygienische Anforderungen an Klärschlämme – Schwerpunkt kommunale Klärschlämme. Aus: KTBL (Hrsg.): Perspektiven der Klärschlammverwertung. Ziele und Inhalte einer Novelle der Klärschlammverordnung. BMU-Expertentagung vom 6. und 7. November in Bonn. Darmstadt, Bonn: 41-55.

BMU (2005a):

[online: <http://www.umweltbundesamt-umwelt-deutschland.de/umweltdaten/public/document/downloadImage.do?ident=8647>] (letzter Aufruf: 14.08.2008).

BMU (2005b):

[online: <http://www.umweltbundesamt-umwelt-deutschland.de/umweltdaten/public/document/downloadImage.do?ident=8646>] (letzter Aufruf: 14.08.2008).

Bundesverband Boden (BVB) 2000: Böden und Schadstoffe. Bedeutung von Bodeneigenschaften bei stofflichen Belastungen. Berlin: Erich Schmidt Verlag.

Charleston, A.G. 1984: Solubilities of single superphosphate components in water, 2% citric acid, and neutral ammonium citrate solutions. *New Zealand Journal of Science* 27: 269-277.

Chien, S.H., Hammond, L.L. 1978: A comparison of various laboratory methods for predicting the agronomic potential of phosphate rocks for direct application. *Soil Science Society of America Journal* 42: 935-939.

Chien, S.H., Sale, P.W.G., Friesen, D.K. 1990: A discussion of the methods for comparing the relative effectiveness of phosphate fertilizers varying in solubility. *Fertilizer Research* 24: 149-157.

Cornel, P., Schaum, C. 2003: Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlammasche. 36. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft (26. – 28.03.03), Schriftenreihe Gewässerschutz – Wasser – Abwasser; Nr. 190, Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V., Aachen

Cunningham, J.D., Keeney, D.R., Ryan, J.A. 1975: Phytotoxicity and uptake of metals added to soils as inorganic salts or in sewage sludge. *Journal of Environmental Quality* 4 (4): 460-462.

Deicke, M. 2003: Erdfallablagerungen des südlichen Harzvorlandes – Archive der Umweltgeschichte der letzten Jahrtausende. Dissertation. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Georg-August-Universität Göttingen.

Diez, T., Weigelt, H. 1980: Zur Düngewirkung von Müllkompost und Klärschlamm. Landwirtschaftliche Forschung 33: 47-66.

Düngemittelverordnung (DüMV) 2008: Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung) in der Fassung von 16. Dezember 2008.

Durth, A., Hartmann, K.-H., Jardin, N., Kopp, J., Otte-Witte, R., Wagner, M. 2005: Stand der Klärschlammbehandlung und -entsorgung in Deutschland. Ergebnisse der DWA-Klärschlammhebung 2003.

DWA 2006: Organische Schadstoffe in Klärschlämmen und anderen Düngemitteln. DWA-Themen (in Bearbeitung).

Elsner, H. 2008: Stand der Phosphat-Reserven weltweit. Vortrag Symposium: Ressourcen schonender Einsatz von Phosphor in der Landwirtschaft 10. bis 11. November 2008 JKI-Braunschweig.

Epstein, E. 2003: Land Application of sewage sludge and biosolids. Boca Raton: CRC Press.

FAL-Datenbank 2006: Begrenzung von Schadstoffeinträgen bei Bewirtschaftungsmaßnahmen bei Düngung und Abfallverwertung – Teil Stoffuntersuchungen. Umweltbundesamt (Hrsg.): Forschungsbericht 202 33 305 und 202 74 271.

Fent, K. 1998: Ökotoxikologie. Umweltchemie – Toxikologie – Ökologie. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag.

Finck, A. 1992: Dünger und Düngung. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft.

Fleckenstein, J., Haneklaus, S., Schnug, E. 1998: Phosphordüngung mit Klärschlammaschen im Gefäßversuch. Aus: VDLUFA Kongressband 1998, Darmstadt: VDLFUA-Verlag: 111-114.

Fresenius, R., Neubauer, C., Luck, E. 1871: Gutachten über die besten Methoden der Analyse der künstlichen Dünger. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 10(1): 133-158.

Fritsch, F., Werner, W. 1988: Einfluss langjähriger Klärschlamm Düngung auf Löslichkeitskriterien der Bodenphosphate. Landwirtschaftliche Forschung 41, 3-4: 305-311.

Frossard, E., Tekely, P., Grimal, J.Y. 1994: Characterization of phosphate species in urban sewage sludges by high-resolution solid-state ³¹P NMR. European Journal of Soil Science 45: 403-408.

Frossard, E., Brossard, M., Hedley, M.J., Metherell, A. 1995: Reactions controlling the cycling of P in Soils. In: Tiessen, H. (Hrsg.): Phosphorus in the global environment: Transfers, cycles and Management. New York: J. Wiley and Sons.

Frossard, E., Sinaj, S., Doufour, P. 1996: Phosphorus in urban sewage sludges as assessed by isotopic exchange. Soil Science Society of America Journal 60: 179-182.

Frossard, E., Bauer, J.P., Lothe, F. 1997: Evidence of vivianite in FeSO₄-flocculated sludges. Water Research 31: 2449-2454.

Furr, K.A., Parkinson, T.F., Bache, C.A., Gutemann, W.H., Pakkala, I.S., Lisk, D.J. 1979: Multielement analysis of municipal sewage sludge ashes. Absorption of Elements by Cabbage Grown in Sludge Ash-Soil Mixture. American Chemical Society 13 (12): 1503-1506.

Furr, K.A., Parkinson, T.F., Bache, C.A., Gutemann, W.H., Pakkala, I.S., Lisk, D.J. 1980: Multielement Absorption by Crops Grown on Soils Amended with Municipal Sewage Sludge Ashes. Journal of Agricultural and Food Chemistry 28: 660-662.

Gutser, R., Ebertseder, T. 2006: Die Nährstoffe in Wirtschafts- und Sekundärrohstoffdüngern- ein unterschätztes Potenzial im Stoffkreislauf landwirtschaftlicher Betriebe. In: Verwertung von Wirtschafts- und Sekundärrohstoffdüngern in der Landwirtschaft - Nutzen und Risiken. KTBL-Vortragstagung vom 19. bis 20. April 2006 in Osnabrück: 7-22.

Gutser, R. 1996: Klärschlamm und Biokompost als Sekundärrohstoffdünger. 108. VDLUFA-Kongress, Kongressband: 29-43.

Gisiger, L.; Pulver, H. 1959: Von den Eigenschaften der Rohphosphate und ihrer Wirkung als Dünger. Agrochimica 103 (112): 165-189.

Grün, R., Pusch, F. 1990: Schwermetalle im System Boden-Pflanze nach praktischer Klärschlammdüngung auf charakteristischen Böden des Weser-Ems-Gebietes. Dissertation, Fachbereich Biologie, Universität Oldenburg.

Hedley, M., McLaughlin 2005: Reactions of phosphate fertilisers and by-products in soils. In: Al-Amoodi, L.K. (Hrsg.) Phosphorus: Agriculture and the environment. Madison: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America: 181-252.

Industrieverband Agrar (IVA)

[online: http://www.iva.de/fachliches/pos_151.asp?r=B8F86A7C-D08A-46E9-966E-417C5E647994] (letzter Aufruf: 3.8.2009).

Jakobsen, P., Willett, I.R. 1986: Comparisons of the fertilizing and liming properties of lime-treated sewage sludge with its incinerated ash. Fertilizer Research 9: 187-197.

Jardin, N. 2003: Phosphorbilanz bei der Abwasser- und Klärschlammbehandlung. Tagungsband zum Symposium: Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall am 06.-07. Februar 2003: 11/1-11/14.

John, M.K. 1970: Colorimetric determination of phosphorus in soil and plant materials with ascorbic acid. *Soil Science* 109 (4): 214-220.

John, M.K., Van Laerhoven, C.J. 1976: Effects of sewage sludge composition, application rate and lime regime on plant availability of heavy metals. *Journal Environmental Quality* 5 (3): 246-251.

Joulie, M.H. 1873: Étude sur le dosage de l'acide phosphorique dans tous le produits qui intéressent l'agriculture et la physiologie. *Le Moniteur Scientifique de Quesneville* 3 : 563-584.

Kamprath, E.J., Watson, M.E. 1980: Conventional soil and tissue tests for assessing the phosphorus status of soils. In: Khasawaneh, F.E., Sample, E.C., Kamprath, E.J. (Hrsg.): *The role of phosphorus in agriculture*. Madison: American Society of Agronomy: 433-469.

Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15.April 1992 BGBl. I S. 912), zuletzt geändert durch Artikel 4 der Verordnung vom 20.Oktober 2006 (BGBl. I S. 2298).

Kley, G., Köcher, P., Brenneis, R. 2003: Möglichkeiten zur Gewinnung von Phosphordüngemitteln aus Klärschlamm-, Tiermehl- und ähnlichen Aschen durch thermochemische Behandlung, Tagungsband zum Symposium: Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall am 06.-07. Februar 2003: 7/1-7/16.

Kley, G., Adam, C., Brenneis, R., Simon, F.-G. 2005: Thermochemische Aufbereitung von Klärschlammaschen zu Phosphordüngern – Das EU-Projekt SUSAN. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik – Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, 12./13. November 2005, Darmstadt: 265-285.

Kollotzek, D.; Hartmann, E.; Kassner, W.; Kurrle, J.; Lemmert-Schmitt, E.; Beck, A. (1998): Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen. Pos. 1 Einleitung Abschlussbericht. 103 50 123 UBA-FB 98-037. Berlin: Umweltbundesamt, Berlin.

Kördel, W., Herrchen, M. 2007: Organische Schadstoffe – Verhalten im Boden und Wirkungen auf Bodenorganismen nach Anwendung von Klärschlämmen und anderen Düngemitteln. In: KTBL (Hrsg.): *Perspektiven der Klärschlammverwertung. Ziele und Inhalte einer Novelle der Klärschlammverordnung*. BMU-Expertentagung vom 6. und 7. November in Bonn. Darmstadt, Bonn: 97-108.

Kördel, W., Herrchen, M., Müller, J., Kratz, S., Fleckenstein, J., Schnug, E., Saring, Thomas, J., Haamann, H., Reinhold, J. 2007: Begrenzung von Schadstoffeinträgen bei Bewirtschaftungsmaßnahmen in der Landwirtschaft bei Düngung und Abfallverwertung. Umweltbundesamt (Hrsg.): *Forschungsbericht* 202 33 305 und 202 74 271.

Kratz, S., Schnug, E. 2006: Vergleichende Bewertung der Nähr- und Schadstoffgehalte von Düngemitteln und Klärschlämmen. Aus: Pinnekamp, J. (Hrsg.): *Tagungsband zum Symposium: „Klärschlammmentsorgung: Eine Bestandsaufnahme“*, 27.-28.4.2006 im Eurogress Aachen: 357-361.

Kratz, S., Schnug, E. 2009: Zur Frage der Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor in Düngemitteln. *Journal für Kulturpflanzen* 61 (1):2-8.

Kull, R., Maier, J., Scheffknecht, G. 2006: Systematische Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen unter besonderer Berücksichtigung von Feuerungsparametern. Zwischenbericht anlässlich des Statusseminars des BWPLUS am 21. und 22. Februar 2006 im Forschungszentrum Karlsruhe.

Léon, L.A., Fenster, W.E., Hammond, L.L. 1986: Agronomic potential of eleven phosphate rocks from Brazil, Colombia, Perú and Venezuela. *Soil Science Society of America Journal* 50: 798-802.

Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LfU) (Hrsg.) 2003: Schadstoffe in klärschlammgedüngten Ackerböden Baden-Württembergs – Kurzbericht.

Lübben, S., Sauerbeck, D. 1991: Transferfaktoren und Transferkoeffizienten für den Schwermetallübergang Boden-Pflanze. In: Sauerbeck, D. und Lübben, S. (Hrsg.), Auswirkungen von Siedlungsabfällen auf Böden, Bodenorganismen und Pflanzen. *Berichte aus der Ökologischen Forschung* 6: 180-223.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H. 2001: Trace elements in soils and plants. Boca Raton: CRC Press.

Maguire, R.O., Sims, J.T., Dentel, S.K., Coale, F.J., Mah, J.T. 2001: Relationships between biosolids treatment process and soil phosphorus availability. *Journal of Environmental Quality* 30: 1023-1033.

Maier, J., Scheffknecht, G. 2007: Systematische Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen unter besonderer Berücksichtigung von Feuerungsparametern. Forschungsbericht FZKA-BWPLUS, Förderkennzeichen: BWT 24004.

Mellbye, M.E., Hemphill, D.D., Volk, V.V. 1982: Sweet corn growth on incinerated sewage sludge-amended soil. *Journal of Environmental Quality* 11 (2): 160-163.

Merck 2006a: [online: <http://www.merck-chemicals.com/documents/sds/emd/deu/de/1020/102059.pdf>] (letzter Aufruf: 29.07.2009).

Merck 2006b: [online: <http://www.merck-chemicals.com/documents/sds/emd/deu/de/1021/102107.pdf>] (letzter Aufruf: 29.07.2009).

Mortvedt, J.J., Giordano, P.M. 1975: Response to Zinc and Chromium in municipal wastes applied to soil. *Journal of Environmental Quality* 4: 170-174.

Müller, J., Böhmer, W., Bauer, A., Bernhardt, T., Kurzawa, B., Nowak, J. 2003: Untersuchungen des Stoffverhaltens polyzyklischer Moschusverbindungen im Klärschlamm und Boden. Band I: Screening-Untersuchungen Klärschlamm Band II: Untersuchung des Verhaltens von polyzyklischen Moschusverbindungen im Boden. UBA-Texte Nr. 69/2003.

MUNLV (2005): Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (Hrsg.); Organische Schadstoffe in Klärschlämmen – Bewertung und Ableitung von Anforderungen an die landwirtschaftliche Verwertung; Abfälle aus Kläranlagen Teil E.

Mullins, G., Joern, B., Moore, P. 2005: By-product phosphorus: sources, characteristics, and management. Al-Amoodi, L.K. (Hrsg.) Phosphorus: Agriculture and the environment. Madison: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America: 829-879.

Murphy, J., Riley, J.P. 1962: A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 27: 31-36.

Niedersächsisches Ministerium für Umwelt und Klimaschutz (MU): [online http://www.umwelt.niedersachsen.de/master/C24081166_N22898326_L20_D0_I598.html] (letzter Aufruf: 26.07.2009).

O'Connor, G.A., Knudtsen, K.L., Connell, G.A. 1986: Phosphorus solubility in sludge-amended calcareous soils. *Journal of Environmental Quality* 15 (3): 308-312.

O'Connor, G.A., Sarkar, D., Brinton, S.R., Elliott, H.A., Martin, F.G. 2004: Phytoavailability of biosolids Phosphorus. *Journal of Environmental Quality*: 703-712.

Onnen, O. 2001: Umweltschonende Verwertung von Klärschlamm in der Landwirtschaft. P-Wirkung des Klärschlammes in Abhängigkeit von der P-Fällung und vom Substrat. Dissertation, Fachbereich Agrarwirtschaft Soest, Universität- Gesamthochschule Paderborn.

Petermann, A. 1880: Ueber den landwirtschaftlichen Werth der sogenannten zurückgegangenen Phosphorsäure. *Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen* 24: 310-350.

Pinnekamp, J., Montag, D., Gethke, K., Goebel, S., Herbst, H. 2007: Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers „Magnesium-Ammonium-Phosphat – MAP“ aus Abwasser und Klärschlamm. UBA-Texte 25/07.

Prinzhorn, G. 2005: Phosphordünger aus Klärschlammaschen mit thermischer Schwermetallentfrachtung. In: 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik – Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, 12./13. November 2005, Darmstadt: 239-247.

Römer, W., Samie, I.F. 2001: Einfluss eisenhaltiger Klärschlämme auf Kenngrößen der P-Verfügbarkeit in Ackerböden. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 164: 321-328.

Römer, W., Samie, I.F. 2002: Phosphordüngewirkung eisenhaltiger Klärschlämme. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 165: 83-91.

Römer, W., Samie, I.F. 2002: Eisenreiche Klärschlämme sind für das P-Recycling im Ackerbau ungeeignet. *Wasser & Boden*, 54/6: 28-32.

Römer, W. 2003: Eisenreiche Klärschlämme reduzieren die P-Verfügbarkeit und gehören nicht auf Ackerböden. *Bodenschutz* 2: 48-50.

Römer, W. 2006: Vergleichende Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat aus verschiedenen P-Recycling-Produkten im Keimpflanzenversuch. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 169: 826-832.

Rogasik, J., Rosyadi, I., Fan, X., Fleckenstein, J., Haneklaus, S., Scholz, R., Schnug, E. 2003: Phosphorpotenziale von Tiermehl und Schlachtabfällen sowie Möglichkeiten des Phosphorrecyclings. Aus: Tagungsband zum Symposium: Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall am 06.-07. Februar 2003: 8/1-8/11.

Rosyadi, I. 2004: Studies on the agricultural utilisation of phosphate from incinerates sewage sludge and meat & bone meal. Dissertation. Naturwissenschaftliche Fakultät, Technische Universität Carolo-Wilhelmina Braunschweig.

Samie, I.F. 2003: Phosphordüngewirkung von Klärschlämmen aus Klärwerken mit Phosphateliminierung durch Eisensalze. Dissertation, Fachbereich Agrarwissenschaften, Georg-August-Universität Göttingen.

Sayal, S.K., De Datta, S.K. 1991: Chemistry of phosphorus transformations in soil. *Advances in Soil Science* 16: 2-120.

Scharven, D. 2008: Gift-Skandal ist längst nicht ausgestanden. Aus: *Welt am Sonntag* Nr. 3, 20. Januar 2008.

Scheffer, F. 1956: Die „wirksame“ Phosphorsäure bestimmt den Pflanzenertrag! *Phosphorsäure* 16: 105-120.

Schick, J. 2006: Zur Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit von Uran aus Rohphosphaten und Phosphatdüngern. Magisterarbeit, Institut für Geographie, Humboldt-Universität zu Berlin. Unveröffentlicht.

Schilling, G. 2000: Pflanzenernährung und Düngung. Stuttgart: Eugen Ulmer Verlag.

Schipper, W.J., Klapwijk, A., Potjer, B., Bulkens, W.H., Temmink, B.G., Kiestra, F.D.G., Lijmbach, A.C.M. (2001): Phosphate recycling in the phosphorus industry. *Environmental Technology*. 22 (11): 1337-1346.

Schnug, E., Strampe, U. 1988: Sortentypische Unterschiede der Nährelementkonzentrationen bei Winterweizen. *Journal of Agronomy and Crop Science* 160: 163-172.

Schnug, E., Eichler, B. 2003: P-Düngung auf Entzug. Vortrag zum Informationstag zur P-Düngung. Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde der FAL (Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft) 27. November 2003.

Schnug, E.; Rogasik, J., Haneklaus, S. 2003: Quantitative und qualitative Anforderungen der deutschen Landwirtschaft an Phosphor für die Düngung. Aus: Tagungsband zum Symposium: Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall am 06.-07. Februar 2003: 1/1-1/14.

Schnug, E. 2009: P-recycling and sustainable agriculture. Vortrag zum Symposium: "P-Recycling in Agriculture; Helsinki, 8-9. Juni 2009.

Schüller, H. 1969: Die CAL-Methode, eine neue Methode zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphats im Boden. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde 123: 48-63.

Schultheiß, U., Klages, S., Frei, T., Becker, C., Döhler, H. 2007: Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung. Hrsg.: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL) Darmstadt. KTBL-Heft 72.

Severin, K. 2007: Schwermetalle und Spurenelemente: Regionale Ergebnisse und Zeitverlauf im Vergleich mit anderen Düngemitteln. In: KTBL (Hrsg.): Perspektiven der Klärschlammverwertung. Ziele und Inhalte einer Novelle der Klärschlammverordnung. BMU-Expertentagung vom 6. und 7. November in Bonn. Darmstadt, Bonn: 14-22.

Sharpley, A. 2000: Phosphorus Availability. Summer, M. E. (Hrsg.). In: Handbook of Soil Science. Boca Raton: CRC Press.

Skark, C. 2007: Organische Schadstoffe, Pharmaka und endokrin wirksame Substanzen in Sekundärrohstoff und Wirtschaftsdüngern. In: KTBL (Hrsg.): Perspektiven der Klärschlammverwertung. Ziele und Inhalte einer Novelle der Klärschlammverordnung. BMU-Expertentagung vom 6. und 7. November in Bonn. Darmstadt, Bonn: 109-123.

Stadelmann, F.X.; Külling, D., Herter, U. 2002: Klärschlamm: Dünger oder Abfall? EAWAG news 53: 9-11.

Statistisches Bundesamt 2006a: Umwelt – Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung (1991, 1995, 1998, 2001, 2004) Fachserie 19, Reihe 2.1

Statistisches Bundesamt 2006b: Umwelt – Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung. Fachserie 19, Reihe 2.1

Steinmüller, S., Müller, P., Pietsch, M. 2007: Phytohygienische Anforderungen an Klärschlämme – Regulationsnotwendigkeiten und –möglichkeiten. In: KTBL (Hrsg.): Perspektiven der Klärschlammverwertung. Ziele und Inhalte einer Novelle der Klärschlammverordnung. BMU-Expertentagung vom 6. und 7. November in Bonn. Darmstadt, Bonn: 56-67.

Strauch, D. 1983: Ursachen und mögliche Auswirkungen des Vorkommens pathogener Agentien in kommunalem Klärschlamm. Schweizer Archiv für Tierheilkunde 125: 621-659.

Street, J.J., Sabey B.R., Lindsay, W. I. 1978: Influence of pH, phosphorus, cadmium, sewage sludge, and incubation time on the solubility and plant uptake of uranium. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 7 (2): 286-290.

Swat, C. 2005: Analyse römischer Ziegel mit ICP-OES/MS. Methodenvergleich zwischen RFA und ICP. Dissertation, Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie, Freie Universität Berlin.

Taylor R.W., Xiu, H., Mehadi, A.A., Shuford, J.W., Tadesse, W. 1995: Fractination of residual cadmium, copper, nickel, lead, and zinc in previously sludge-amended soil. *Communications in Soil Science and Plant. Analysis* 26(13&14): 2193-2204.

Thomas, R. 2001: Spectroscopy Tutorial. A Beginner's Guide to ICP-MS. [online: http://matematicas.udea.edu.co/~carlopez/beginer_guide_icpms.pdf] (letzter Aufruf: 02.09.2009).

UBA 2003: Nährstoff- und Schwermetallgehalte in Klärschlämmen zur landwirtschaftlichen Verwertung (Datensammlung im Rahmen der EU-Berichtspflicht, unveröffentlicht).

VDLUFA 1995: Methodenbuch Band II.1. Die Untersuchung von Düngemitteln. 4.Auflage 1995 mit 3.Ergänzungslieferung. Darmstadt: VDLUFA-Verlag.

VDLUFA 2000: Methodenbuch Band II.2. Die Untersuchung von Sekundärrohstoffdüngern, Kultursubstraten und Bodenhilfsstoffen. 4.Auflage 1995 mit 3.Ergänzungslieferung. Darmstadt: VDLUFA-Verlag.

Verordnung (EG) Nr. 2003/2003 des europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 2003 über Düngemittel.

Werner, W. 1975: Untersuchungen zur Phosphatwirkung von Klärschlämmen aus der chemischen Abwasserreinigung. *Landwirtschaftliche Forschung* 30: 177-185.

Werner, W. 2002: Nährstoffe, Nährstoffverfügbarkeit und Düngewirkung von Sekundärrohstoffdüngern unter besonderer Berücksichtigung von Phosphat. Aus: *Landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm, Gülle und anderen Düngern unter Berücksichtigung des Umwelt- und Verbraucherschutzes. BMU/BMVEL – Wissenschaftliche Anhörung* 25.-26. Oktober in Bonn. S. 95-104.

Wieberneit, N. 2001: Einsatz der ICP-Massenspektrometrie zur Multielementbestimmung in biologischen Proben. Dissertation. Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.

Wiebusch, B., Seyfried, C.F. 1998: Klärschlammaschen als Produkt der Abwasserreinigung. BMBF Statusseminar, 1998 „Stoffliche Verwertung von Klärschlammaschen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff“, In: Rosenwinkel, K.H. (Hrsg.): *Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover*, Heft 107, Hannover.

Williams, J., Vlamis, J., Pukite, A.H., Corey, J.E. 1985: Metal movement in sludge-treated soils after six years of sludge addition: 2. nickel, cobalt, iron, manganese, chromium, and mercury. *Soil Science* 140 (2): 120-125.

Wszolek, P.C., Wachs, T. 1982: Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in municipal sewage sludge ashes. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 11: 69-72.

Zhang, F.-S., Kimura, Y.K. 2001: Rare earth element content in various waste ashes and the potential risk to Japanese soils. *Environment International* 27: 393-398.

Zhang, F-S., Yamasaki, S., Nanzyo, M. 2001: Application of waste ashes to agricultural land – effect of incineration temperature on chemical characteristics. *The Science of the Total Environment* 264: 205-214.

Zwarich, M.A., Mills, J.G. 1979: Effects of Sewage Sludge Application on the Heavy Metal Content of Wheat and Forage Crops. *Canadian Journal of Soil Science* 59: 231-239.

8 Anhang

Tab. A.1: Elementgehalte (mg/kg) (MW) KSA 2, KSA 3 und KSA 4 vor (=roh) und nach der Behandlung mit CaCl ₂ , KCl und MgCl ₂													
	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	P	Pb	S	Zn
KSA 2 (roh)	49155	30	120681	3,8	129	1300	111584	14370	79	99531	322	9380	2891
KSA 2/CaCl₂	42196	29	188720	0,30	122	270	101464	12577	77	95740	7,0	6797	431
KSA 2/KCl	44393	27	103354	1,9	131	549	79641	12297	76	84828	21	5287	1112
KSA 2/MgCl₂	37964	30	115933	0,30	96	356	93313	60349	66	95812	6,8	4291	754
KSA 3 (roh)	66677	22	151051	3,8	105	1204	36413	17372	108	110101	284	14038	2439
KSA 3/CaCl₂	46908	21	199776	0,13	81	208	29054	13086	71	99977	4,3	7407	455
KSA 3/KCl	49334	21	129931	1,7	95	375	27145	12572	53	97039	21	8859	533
KSA 3/MgCl₂	44591	22	144816	0,12	124	435	100383	56330	90	107739	3,2	5416	482
KSA 4 (roh)	42056	57	94609	4,2	79	994	103229	16758	73	101858	439	4121	2800
KSA 4/CaCl₂	38327	51	156863	0,69	88	325	93902	15473	78	94055	22	2115	585
KSA 4/KCl	38443	47	82794	1,6	106	301	86250	14636	88	88787	32	1823	1152
KSA 4/MgCl₂	35503	55	89453	0,64	80	122	26932	55901	76	95643	21	1121	951

Tab. A.2: P-Löslichkeiten (mg/kg) (MW) KSA 2, KSA 3 und KSA 4 unbehandelt (=roh) und nach der Behandlung mit CaCl₂, KCl und MgCl₂ in verschiedenen Extrakten

	Wasser	alkalisches Ammoncitrat	neutrales Ammoncitrat + Wasser	neutrales Ammoncitrat	Zitronensäure	Ameisensäure
KSA 2 (roh)	28	25489	14017	40057	42190	27948
KSA 2/CaCl₂	86	1554	10444	11936	46417	46536
KSA 2/KCl	62	3986	7444	14452	59805	36320
KSA 2/MgCl₂	212	8315	38827	40746	68701	70755
KSA 3 (roh)	34	33438	16553	45157	38402	29428
KSA 3/CaCl₂	127	1655	12251	14675	64385	59713
KSA 3/KCl	191	3453	11835	23176	77861	52837
KSA 3/MgCl₂	199	8357	43832	45713	77157	79057
KSA 4 (roh)	25	21346	12102	41596	45272	29016
KSA 4/CaCl₂	236	3524	11971	15584	45449	47739
KSA 4/KCl	460	13859	11942	23769	44656	26783
KSA 4/MgCl₂	337	8847	39090	44274	63593	67482

Tab. A. 3: P-Löslichkeiten (mg/kg) thermochemisch behandelter Aschen und deren Ausgangsaschen in neutralem Ammoncitrat + Wasser (nach Fresenius-Neubauer) und neutralem Ammoncitrat

Rohasche	Chlordonator	Cl-Konz. (Cl/kgAsche)	Verweilzeit (min)	Temperatur(°C)	neutrales Ammoncitrat + Wasser	neutrales Ammoncitrat
KSA 3	MgCl ₂	150	30	1000	45530	45783
KSA 3	MgCl ₂	150	60	1000	56420	55949
KSA 3	MgCl ₂	150	30	900	42998	44360
KSA 3	MgCl ₂	150	20	900	42611	44846
KSA 3	MgCl ₂	150	120	900	39651	42045
KSA 1	MgCl ₂	150	60	1000	40351	43429
KSA 3	MgCl ₂	1200	60	1000	43538	47190
KSA 3	CaCl ₂	150	20	900	15868	18494
KSA 3	CaCl ₂	100	60	1000	11879	14459
KSA 3	CaCl ₂	150	60	800	18082	22158
KSA 3	CaCl ₂	150	60	1000	10942	13562
KSA 3	CaCl ₂	150	120	900	13675	17166
KSA 3	CaCl ₂	150	60	900	14776	18513
KSA 3	CaCl ₂	150	30	900	15431	19329
KSA 3	CaCl ₂	50	60	1000	12102	16356
KSA 1	CaCl ₂	150	60	750	37312	50981
KSA 1 (unbehandelt)					13128	48035
KSA 3 (unbehandelt)					20116	51443

Tab. A.4: Elementgehalte (mg/kg) (MW) aschebasierter PK-Dünger und PK-Kontrolle

	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	P	Pb	S	Zn
KSA 2 /MgCl₂ (ind) + KCl	17811	14	58425	0,03	70	43	50015	30042	24	48907	2,4	4927	70
KSA 2/CaCl₂ (ind) +KCl	18816	13	86683	0,07	66	107	50478	8154	30	47165	4,0	5918	86
KSA 2/CaCl₂ (dir) +KCl	24433	11	105637	0,25	71	275	48707	7145	39	44570	10	3080	459
KSA 2/CaCl₂ (dir) +K₂SO₄	24597	11	113392	0,29	70	256	52422	6640	39	47035	12	77851	485
KSA 3/MgCl₂ (ind) + KCl	22373	10	71381	< BG	37	20	12185	30118	28	54486	1,2	6454	45
PK (Kontrolle)	4454	1,4	125617	3,9	163	8,8	20063	25602	19	36618	17	50848	114

Tab. A.5: P-Löslichkeiten (mg/kg) aschebasierter PK-Dünger und PK-Kontrolle

	Wasser	alkalisches Ammoncitrat	neutrales Ammoncitrat + Wasser	neutrales Ammoncitrat	Zitronensäure	Ameisensäure
KSA 2 /MgCl₂ (ind) + KCl	206	9251	25735	29093	48414	49621
KSA 2/CaCl₂ (ind) +KCl	161	3646	11354	14894	43761	44578
KSA 2/CaCl₂ (dir) +KCl	111	1012	8609	11126	32622	40966
KSA 2/CaCl₂ (dir) +K₂SO₄	395	1096	7899	8945	33767	41882
KSA 3/MgCl₂ (ind) + KCl	256	9038	38402	28954	54024	55676
PK (Kontrolle)	35	7442	28083	28404	33676	30787

Tab. A.6: Elementgehalte (mg/kg) (MW) aschebasierter P-Dünger und P-Kontrolle													
	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	P	Pb	S	Zn
KSA 2 / CaCl₂ (dir)	47487	20	197490	0,21	124	409	79662	12955	68	83959	7,3	2224	693
KSA 2/MgCl₂ (ind)	43343	25	146859	< BG	95	46	83628	55931	45	75750	1,5	10920	34
KSA 2/CaCl₂ (ind)	46044	25	213418	< BG	99	16	82454	11285	42	72302	1,3	14586	13
KSA 2/CaCl₂ (dir) +H₂SO₄	69764	1,0	157728	0,08	40	628	12974	7442	36	69580	6,3	39680	523
KSA 2/CaCl₂ (in) +H₂SO₄	39532	18	183917	< BG	73	12	71365	9943	32	64971	1,6	52801	18
KSA 1 / CaCl₂ (dir)	80169	1,1	172986	0,12	47	710	15074	8316	40	78887	8,4	182	581
KSA 1/CaCl₂ (ind)	75485	13	155818	0,05	39	142	14527	7173	31	70350	2,7	2933	99
KSA 1/MgCl₂ (ind)	66585	7,4	109703	0,05	31	152	7773	45674	21	73537	2,4	443	78
P (Kontrolle)	1715	3,5	233101	16	69	19	2458	2307	44	117829	3,4	112292	333

Tab. A.7: P-Löslichkeiten (mg/kg) aschebasierter P-Dünger und P-Kontrolle

	Wasser	alkalisches Ammoncitrat	neutrales Ammoncitrat + Wasser	neutrales Ammoncitrat	Zitronensäure	Ameisensäure
KSA 2 / CaCl₂ (dir)	83	1575	12326	13201	55896	43174
KSA 2/MgCl₂ (ind)	56	5404	21699	21263	69841	63686
KSA 2/CaCl₂ (ind)	26	281	11599	9275	65174	59204
KSA 2/CaCl₂ (dir) +H₂SO₄	17268	18221	27515	18488	61199	52391
KSA 2/CaCl₂ (in) +H₂SO₄	21906	26279	29110	24111	68020	50775
KSA 1 / CaCl₂ (dir)	216	1875	11300	12983	56900	36340
KSA 1/CaCl₂ (ind)	50	5180	12042	13683	56908	45305
KSA 1/MgCl₂ (ind)	360	9438	31950	34406	70678	56600
P (Kontrolle)	91388	96380	99328	99346	102181	105205

Tab. A.8: Königswasserlösliche Schwermetallgehalte (mg/kg) Rohboden (verwendet für Gefäßversuch mit aschebasierten P-Düngern)

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
Rohboden	3804	3,69	0,12	8,85	4,51	6058,43	4,86	12,27	18,69

Tab. A.9: Trockenmasseertrag (g/Gefäß), P-Gehalt Spross (mg/kg) und P_{CAL}-Gehalt (mg/kg) im Substrat nach der Ernte (Versuch mit PK-Düngern) (Mais)

	P-Stufe	Wdh.	Trockenmasse- ertrag (g/Gefäß)	P-Gehalt Spross (mg/kg)	P_{CAL} (mg/kg)
P-Nullvariante	0	1	2,9	1030	16,0
	0	2	2,8	1043	17,4
	0	3	2,7	1134	16,7
	0	4	2,5	1044	15,6
KSA 2 /MgCl₂ (ind) + KCl	50	1	4,2	1468	28,5
	50	2	4,7	1406	33,0
	50	3	3,9	1507	29,8
	50	4	3,8	1340	28,4
KSA 2/CaCl₂ (ind) + KCl	50	1	3,4	1210	21,1
	50	2	3,8	1081	21,2
	50	3	4,1	1081	22,2
	50	4	3,9	1107	21,6
KSA 2/CaCl₂ (dir) + KCl	50	1	4,0	1117	19,7
	50	2	3,7	1081	19,4
	50	3	3,7	1045	19,1
	50	4	3,7	1080	19,7
KSA 2/CaCl₂ (dir) + K₂SO₄	50	1	4,1	1108	19,4
	50	2	3,2	1095	20,1
	50	3	4,3	881	20,6
	50	4	4,3	891	19,4
KSA 3/MgCl₂ (ind) + KCl	50	1	4,4	1470	25,2
	50	2	5,1	1226	25,8
	50	3	4,5	1454	25,6
	50	4	4,3	1516	24,9
PK (Kontrolle)	50	1	4,8	1632	45,7
	50	2	4,5	1630	41,3
	50	3	4,8	1603	46,0
	50	4	3,7	1630	47,1

Tab. A.10: Trockenmasseertrag (g/Gefäß), P-Gehalt Spross (mg/kg) und P_{CAL}-Gehalt (mg/kg) im Substrat nach der Ernte (Versuch mit P-Düngern)(Mais)

	P-Stufe	Wdh.	Trockenmasse- ertrag (g/Gefäß)	P-Gehalt Spross (mg/kg)	P_{CAL} (mg/kg)
P-Nullvariante	0	1	39,4	1604	19,2
	0	2	40,1	1682	19,5
	0	3	48,7	1813	19,0
	0	4	43,5	2079	18,9
KSA 2 / CaCl₂ (dir)	250	1	46,3	1669	20,2
	250	2	43,0	1867	19,5
	250	3	42,8	1818	21,0
	250	4	40,1	1930	21,1
	500	1	47,4	1741	22,8
	500	2	45,1	1858	22,2
	500	3	50,1	1603	20,8
	500	4	41,3	1982	21,6
	750	1	49,2	1568	22,6
	750	2	36,6*	1754	21,1
	750	3	49,3	1504	21,2
	750	4	48,6	1729	22,3
KSA 2/MgCl₂ (ind)	250	1	49,8	1605	23,9
	250	2	40,4	1790	23,0
	250	3	57,7	1302	23,2
	250	4	47,8	1603	23,0
	500	1	47,7	1538	25,8
	500	2	56,6	1478	27,4
	500	3	54,5	1492	28,2
	500	4	53,2	1605	30,1
	750	1	49,6	1729	31,2
	750	2	55,4	1504	31,2
	750	3	53,2	1655	31,3
	750	4	51,8	1716	31,5

* Ausreißer (TM > 25% niedriger als übrige Wiederholungen), zur Mittelwertberechnung nicht berücksichtigt

Tab. A.10: Trockenmasseertrag (g/Gefäß), P-Gehalt Spross (mg/kg) und P_{CAL}-Gehalt (mg/kg) im Substrat nach der Ernte (Versuch mit P-Düngern) (Mais)*-Fortsetzung-*

	P-Stufe	Wdh.	Trockenmasse- ertrag (g/Gefäß)	P-Gehalt Spross (mg/kg)	P_{CAL} (mg/kg)
KSA 2 / CaCl₂ (ind)	250	1	43,5	1660	19,5
	250	2	48,1	1806	19,6
	250	3	45,7	1987	19,3
	250	4	41,3	1885	19,9
	500	1	45,6	1658	19,4
	500	2	50,8	1649	18,7
	500	3	50,6	1426	19,6
	500	4	51,2	1561	18,1
	750	1	40,8	1844	21,6
	750	2	45,8	1709	20,0
	750	3	50,2	1525	19,5
	750	4	49,2	1598	20,0
KSA 2/CaCl₂ (dir) +H₂SO₄	250	1	51,5	1649	22,1
	250	2	47,8	1761	21,0
	250	3	42, 8	1907	22,4
	250	4	51,4	1798	24,3
	500	1	51,4	1598	27,4
	500	2	51,6	1524	27,6
	500	3	51,2	1562	27,6
	500	4	52,5	1636	25,1
	750	1	52,2	1745	32,5
	750	2	50,8	1934	32,1
	750	3	52,0	1685	33,7
	750	4	55,9	1621	30,2

Tab. A.10: Trockenmasseertrag (g/Gefäß), P-Gehalt Spross (mg/kg) und P_{CAL}-Gehalt (mg/kg) im Substrat nach der Ernte (Versuch mit P-Düngern) (Mais)*-Fortsetzung-*

	P-Stufe	Wdh.	Trockenmasse- ertrag (g/Gefäß)	P-Gehalt Spross (mg/kg)	P_{CAL} (mg/kg)
KSA 2/CaCl₂ (ind) +H₂SO₄	250	1	54,9	1441	22,9
	250	2	49,6	1655	24,0
	250	3	43,6	1846	22,7
	250	4	46,3	1832	24,4
	500	1	58,1	1480	28,8
	500	2	58,6	1530	27,5
	500	3	60,3	1416	29,9
	500	4	56,9	1413	27,7
	750	1	60,8	1438	35,8
	750	2	58,6	1504	32,2
	750	3	58,0	1658	34,6
	750	4	55,8	1655	32,1
KSA 1 / CaCl₂ (dir)	250	1	45,9	1829	19,9
	250	2	46,1	1716	19,7
	250	3	45,4	1807	23,1
	250	4	45,6	1667	19,9
	500	1	46,6	1638	21,0
	500	2	36,9	1884	20,4
	500	3	44,1	1754	20,3
	500	4	49,3	1576	19,8
	750	1	54,0	1439	19,5
	750	2	49,8	1641	20,4
	750	3	52,7	1413	21,6
	750	4	56,6	1288	20,1

Tab. A.10: Trockenmasseertrag (g/Gefäß), P-Gehalt Spross (mg/kg) und P_{CAL}-Gehalt (mg/kg) im Substrat nach der Ernte (Versuch mit P-Düngern) (Mais)*-Fortsetzung-*

	P-Stufe	Wdh.	Trockenmasse- ertrag (g/Gefäß)	P-Gehalt Spross (mg/kg)	P_{CAL} (mg/kg)
KSA 1 / CaCl₂ (ind)	250	1	45,4	1772	21,4
	250	2	45,7	1796	19,5
	250	3	53,3	1471	19,3
	250	4	38,1	1696	20,4
	500	1	50,1	1585	22,1
	500	2	35,7*	2100	20,5
	500	3	48,3	1622	21,4
	500	4	47,7	1706	19,3
	750	1	41,1	1831	21,2
	750	2	44,7	1784	21,3
	750	3	43,2	1825	21,0
	750	4	43,1	1860	21,2
KSA 1 / MgCl₂ (ind)	250	1	51,6	1468	25,8
	250	2	52,8	1518	26,0
	250	3	57,8	1408	24,5
	250	4	53,2	1633	24,6
	500	1	55,8	1504	31,2
	500	2	50,5	1660	31,3
	500	3	54,2	1631	32,4
	500	4	56,3	1593	30,4
	750	1	57,0	1531	40,1
	750	2	51,7	1783	37,0
	750	3	50,0	1718	37,5
	750	4	47,4	1846	40,1

* Ausreißer (TM > 25% niedriger als übrige Wiederholungen), zur Mittelwertberechnung nicht berücksichtigt

Tab. A.10: Trockenmasseertrag (g/Gefäß), P-Gehalt Spross (mg/kg) und P_{CAL}-Gehalt (mg/kg) im Substrat nach der Ernte (Versuch mit P-Düngern) (Mais)
-Fortsetzung-

	P-Stufe	Wdh.	Trockenmasse- ertrag (g/Gefäß)	P-Gehalt Spross (mg/kg)	P_{CAL} (mg/kg)
SSP-(Kontrolle)	250	1	49,2	1771	31,2
	250	2	50,4	1643	31,0
	250	3	53,5	1591	30,8
	250	4	49,1	1725	28,0
	500	1	49,7	2023	41,0
	500	2	49,7	1706	40,2
	500	3	55,1	1795	39,3
	500	4	56,5	1920	41,1
	750	1	53,5	1962	52,9
	750	2	56,9	1960	51,6
	750	3	59,5	1858	52,1
	750	4	58,4	1966	47,6

Tab. A.11: Trockenmasseertrag (g/Gefäß), P-Gehalt Spross (mg/kg) und P_{CAL}-Gehalt (mg/kg) im Substrat nach der Ernte (Versuch mit P-Düngern) (Weizen)
(D=Disponent, M=Monopol)

	P-Stufe	Wdh.	Trockenmasse- ertrag (g/Gefäß)		P-Gehalt Spross (mg/kg)		P _{CAL} (mg/kg)	
Weizensorte			D	M	D	M	D	M
P-Nullvariante	0	1	31,5	32,1	2147	1798	22,2	20,7
	0	2	31,5	32,1	2036	1890	20,5	20,6
	0	3	30,1	31,8	2269	1738	21,2	23,0
	0	4	30,2	33,3	2109	1786	20,3	18,5
KSA 2 /CaCl₂ (ind)	500	1	30,8	34,4	2627	1785	22,0	19,1
	500	2	31,2	32,6	2557	1856	21,6	19,0
	500	3	31,8	32,8	2590	1856	21,6	20,7
	500	4	31,4	33,3	2624	1753	21,4	18,5
KSA 2/CaCl₂ (ind) + H₂SO₄	500	1	34,6	35,9	2448	2158	29,1	27,4
	500	2	34,7	35,7	2411	2141	28,4	28,1
	500	3	33,2	38,9	2492	2046	28,6	29,2
	500	4	30,7	38,2	3108	2218	24,7	27,4
KSA 1/CaCl₂ (ind)	500	1	31,2	35,5	2626	1766	23,0	21,3
	500	2	30,0	35,2	2664	1899	21,1	19,1
	500	3	33,9	36,2	2390	1930	18,2	20,2
	500	4	31,0	35,9	2769	1920	22,5	20,2
KSA 1/MgCl₂ (ind)	500	1	33,1	36,6	2843	2281	28,6	32,0
	500	2	31,7	35,6	2433	2360	28,6	31,4
	500	3	30,8	36,2	2930	2375	30,3	31,1
	500	4	32,6	36,9	2859	2307	33,6	31,0
SSP (Kontrolle)	500	1	34,1	40,5	3275	2384	45,1	20,7
	500	2	35,9	39,6	2960	2567	43,9	20,6
	500	3	38,8	38,3	2858	2571	46,3	23,0
	500	4	32,6	37,6	3268	2605	48,4	22,2

Tab. A.12: Königswasserlösliche Schwermetallgehalte (mg/kg) Substrat (Versuch mit P-Düngern) (Mais)

	P-Stufe	Wiederholung	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
P-Nullvariante	0	1	3728	2,5	0,09	6,5	4,7	6377	3,7	9,0	19
	0	2	4072	3,0	0,11	7,2	4,8	6055	3,8	9,8	20
	0	3	3801	3,3	0,11	6,8	4,8	7310	3,9	9,5	20
	0	4	4107	3,2	0,10	7,4	4,9	6940	4,3	9,9	20
KSA 2 / CaCl₂ (dir)	250	1	3955	3,2	0,09	8,8	4,3	6059	4,7	8,9	18
	250	2	3873	3,6	0,10	9,2	4,4	6316	5,4	9,6	19
	250	3	4164	4,8	0,10	9,2	4,9	7308	5,5	9,6	20
	250	4	4063	5,1	0,11	9,9	5,1	7147	6,2	10,7	22
	500	1	4270	4,7	0,11	10,3	5,7	7235	6,1	10,5	22
	500	2	4103	3,4	0,10	9,6	4,9	5909	5,2	10,1	20
	500	3	4281	4,1	0,11	10,5	4,9	6009	6,4	10,7	20
	500	4	4094	3,6	0,09	9,8	5,0	6163	5,5	10,9	21
	750	1	4189	4,2	0,10	10,0	5,2	5996	5,4	10,5	21
	750	2	3775	5,6	0,09	9,2	5,0	7671	8,0	9,5	21
	750	3	4036	3,1	0,09	8,7	4,9	6124	4,8	9,5	20
	750	4	4400	5,5	0,10	10,6	5,6	7225	6,7	11,0	22

Tab. A.12: Königswasserlösliche Schwermetallgehalte (mg/kg) Substrat (Versuch P-Düngern)(Mais)*- Fortsetzung -*

	P-Stufe	Wiederholung	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
KSA 2 / MgCl₂ (ind)	250	1	4087	3,9	0,10	9,4	4,5	5774	5,4	12,0	20
	250	2	3722	3,5	0,09	8,4	3,7	5781	4,9	9,1	18
	250	3	3900	3,7	0,10	8,8	4,9	6176	5,7	9,9	21
	250	4	3787	4,3	0,10	9,0	4,7	6541	5,0	9,8	19
	500	1	3776	4,5	0,10	9,0	5,0	6921	5,5	9,5	22
	500	2	3929	3,7	0,09	9,4	4,6	5956	5,6	10,0	19
	500	3	4020	3,5	0,10	9,0	5,0	6345	5,5	10,0	21
	500	4	3931	4,5	0,12	9,5	4,9	6001	5,4	10,3	20
	750	1	4062	3,4	0,11	9,4	4,8	6536	5,5	10,0	20
	750	2	3916	3,7	0,09	9,0	4,6	5739	5,3	8,9	20
	750	3	4186	3,6	0,10	9,7	4,8	6244	5,7	9,6	20
	750	4	4385	4,1	0,11	11,2	5,0	6332	6,7	11,0	21
KSA 2 / CaCl₂ (ind)	250	1	3972	3,7	0,10	10,0	4,7	5533	5,1	9,8	21
	250	2	4048	4,1	0,10	9,9	4,6	5582	5,1	11,2	19
	250	3	3946	4,3	0,10	9,8	4,5	6329	5,8	9,5	19
	250	4	3901	4,2	0,10	9,2	4,8	7676	5,8	9,1	20

Tab. A.12: Königswasserlösliche Schwermetallgehalte (mg/kg) Substrat (Versuch mit P-Düngern) (Mais)											
<i>- Fortsetzung -</i>											
	P-Stufe	Wiederholung	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
KSA 2 / CaCl₂ (ind)	500	1	4152	3,7	0,10	10,1	4,9	6356	6,3	10,0	20
	500	2	4127	3,1	0,10	8,9	4,7	5807	5,6	8,8	19
	500	3	3775	4,1	0,10	9,4	4,7	5939	5,8	9,9	19
	500	4	3878	3,3	0,10	9,1	4,6	5632	5,0	9,5	19
	750	1	4115	3,9	0,10	9,47	4,8	6101	5,8	10,0	21
	750	2	3898	3,1	0,08	8,58	4,8	5550	4,7	9,6	21
	750	3	4068	5,0	0,10	9,78	5,4	6674	5,7	10,1	22
	750	4	3932	7,3	0,10	9,91	5,1	6071	5,4	9,2	20
KSA 2 / CaCl₂ (dir)+H₂SO₄	250	1	3806	6,4	0,10	9,97	5,6	7517	7,3	9,4	21
	250	2	3859	3,5	0,08	8,51	5,0	5418	4,8	8,8	24
	250	3	3809	3,7	0,09	9,37	5,2	6311	5,4	9,4	19
	250	4	3960	3,4	0,09	9,42	5,1	5718	5,2	9,4	19
	500	1	3819	3,2	0,08	8,82	5,3	5484	5,2	9,0	21
	500	2	4092	3,3	0,10	9,52	5,5	5858	5,1	10,1	20
	500	3	4038	3,5	0,10	9,67	5,3	6681	6,4	9,6	20
	500	4	3904	3,9	0,09	8,67	5,2	6244	5,1	9,6	19

Tab. A.12: Königswasserlösliche Schwermetallgehalte (mg/kg) Substrat (Versuch mit P-Düngern) (Mais)											
<i>- Fortsetzung -</i>											
	P-Stufe	Wiederholung	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
KSA 2 / CaCl₂ (dir)+H₂SO₄	750	1	4096	3,6	0,09	9,9	5,5	6807	6,2	9,0	20
	750	2	4013	3,8	0,09	9,1	5,4	6319	5,8	8,8	20
	750	3	4265	4,3	0,11	10,3	6,0	6579	5,8	10,4	22
	750	4	4023	3,7	0,16	6,9	5,9	6444	5,0	9,6	21
KSA 2 / CaCl₂ (ind)+H₂SO₄	250	1	3914	3,9	0,15	7,5	5,7	7252	4,8	9,7	22
	250	2	4078	3,3	0,13	7,2	5,0	5704	3,8	10,0	19
	250	3	4098	3,2	0,14	7,3	4,5	6789	4,3	10,0	20
	250	4	4055	3,3	0,13	7,7	5,4	6251	4,3	10,1	21
	500	1	4134	3,5	0,13	7,2	5,5	6674	4,2	9,9	22
	500	2	3798	2,8	0,10	6,8	4,6	5382	3,7	8,5	19
	500	3	4219	4,0	0,13	7,7	5,4	6377	4,4	10,5	21
	500	4	4043	3,2	0,11	6,7	5,1	5928	4,2	9,7	21
	750	1	4096	3,3	0,12	7,2	5,0	6641	4,1	10,0	20
	750	2	3880	4,2	0,11	7,3	4,9	7327	4,4	9,6	20
	750	3	4059	3,7	0,11	7,2	5,1	7243	4,4	9,3	20
	750	4	4041	3,5	0,11	7,3	4,9	6225	4,0	9,9	20

Tab. A.12: Königswasserlösliche Schwermetallgehalte (mg/kg) Substrat (Versuch mit P-Düngern) (Mais)											
<i>- Fortsetzung -</i>											
	P-Stufe	Wiederholung	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
KSA 1 / CaCl₂ (dir)	250	1	3925	3,6	0,13	6,7	5,2	7094	4,6	10,4	20
	250	2	3768	3,0	0,11	6,2	4,9	6201	3,9	9,3	19
	250	3	4092	3,2	0,11	7,1	5,3	5732	3,8	9,9	20
	250	4	3959	3,5	0,11	7,0	4,8	5883	3,8	9,6	19
	500	1	3894	3,3	0,11	6,9	5,4	6253	3,7	9,6	19
	500	2	4046	3,0	0,11	7,0	5,0	6170	3,9	8,7	19
	500	3	4128	3,0	0,12	6,9	5,4	5787	3,6	9,3	20
	500	4	3924	3,0	0,11	7,1	5,3	5941	3,7	8,7	19
	750	1	4052	4,1	0,11	7,1	5,4	7011	4,1	9,0	20
	750	2	4068	3,1	0,10	6,7	5,4	5722	4,1	8,7	20
	750	3	4139	2,7	0,12	7,1	6,0	5697	3,5	9,3	20
	750	4	3900	3,6	0,11	7,4	5,3	6003	4,4	8,5	20
KSA 1 / CaCl₂ (ind)	250	1	3885	2,8	0,12	6,4	4,8	5592	3,7	9,7	19
	250	2	4166	3,6	0,13	7,2	5,0	6564	4,2	9,7	21
	250	3	4115	3,2	0,11	7,3	4,9	5979	3,9	9,5	19
	250	4	4267	3,1	0,11	7,7	5,2	6480	4,4	9,2	20

Tab. A.12: Königswasserlösliche Schwermetallgehalte (mg/kg) Substrat (Versuch mit P-Düngern) (Mais)*- Fortsetzung -*

	P-Stufe	Wiederholung	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
KSA 1 / CaCl₂ (ind)	500	1	3988	2,9	0,11	7,3	4,8	5792	3,9	8,5	19
	500	2	4128	4,0	0,11	7,9	5,2	6553	4,7	11,6	21
	500	3	4351	4,0	0,12	7,4	5,3	6784	6,9	9,8	21
	500	4	3870	3,5	0,11	6,8	5,0	5776	3,7	9,3	18
	750	1	4025	3,0	0,11	7,0	4,9	5901	3,9	9,1	18
	750	2	4161	3,3	0,11	7,0	4,9	5806	3,9	10,2	19
	750	3	4343	3,5	0,11	7,9	5,4	6565	4,4	9,8	21
	750	4	4057	3,8	0,12	7,0	4,9	6270	3,7	9,2	19
KSA 1 / MgCl₂ (ind)	250	1	4062	5,2	0,11	7,0	4,6	6228	4,0	9,4	19
	250	2	4294	6,2	0,11	7,8	5,0	5991	5,3	9,9	20
	250	3	4192	3,0	0,11	7,5	4,8	6019	3,8	9,4	20
	250	4	4002	3,2	0,13	7,6	5,0	6647	4,1	9,4	20
	500	1	4300	3,3	0,11	7,5	5,3	6381	4,0	10,3	21
	500	2	3976	3,3	0,11	7,8	4,9	6265	3,8	9,0	19
	500	3	4339	3,0	0,11	7,6	5,4	6304	3,9	9,7	20
	500	4	4036	4,1	0,09	7,0	5,3	6380	3,9	9,1	19

Tab. A.12: Königswasserlösliche Schwermetallgehalte (mg/kg) Substrat (Versuch mit P-Düngern) (Mais)*- Fortsetzung -*

	P-Stufe	Wiederholung	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
KSA 1 / MgCl₂ (ind)	750	1	4480	3,2	0,12	7,7	5,3	6221	4,0	10,4	21
	750	2	4088	3,7	0,11	7,5	4,9	7175	4,0	9,8	19
	750	3	4162	2,6	0,12	7,1	5,2	5538	3,7	9,7	20
	750	4	4237	3,4	0,11	7,6	5,1	6168	3,8	9,7	20
SSP (Kontrolle)	250	1	4154	3,0	0,12	8,3	4,7	5978	4,3	9,9	19
	250	2	4242	2,7	0,11	8,2	5,0	5935	4,0	10,1	20
	250	3	3885	3,8	0,12	7,2	4,9	6021	3,9	10,8	18
	250	4	3884	2,8	0,10	6,6	4,7	5712	3,5	10,3	18
	500	1	4012	3,1	0,11	7,3	4,9	5654	3,7	9,8	19
	500	2	4163	8,1	0,11	7,3	5,1	7026	4,1	9,8	21
	500	3	4384	3,2	0,14	7,7	5,1	6191	4,3	9,9	21
	500	4	4023	3,8	0,12	7,1	5,2	7513	3,9	9,6	22
	750	1	3973	3,2	0,12	6,8	4,8	6175	3,8	9,3	20
	750	2	4205	3,8	0,13	7,6	5,1	7338	4,3	10,5	21
	750	3	4238	3,4	0,12	7,6	5,2	6331	4,1	10,6	21
	750	4	3946	4,5	0,13	7,2	5,0	6727	3,8	10,5	23

Tab. A.13: Schwermetallgehalte (mg/kg) oberirdische Pflanzenmasse (Versuch mit P-Düngern) (Mais)

	P-Stufe	Wiederholung	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
P-Nullvariante	0	1	9	0,11	0,05	0,33	4,2	52	0,28	0,19	43
	0	2	16	0,07	0,05	0,29	5,0	55	0,28	0,18	34
	0	3	14	0,10	0,07	0,31	5,8	63	0,30	0,22	50
	0	4	21	0,10	0,06	0,32	6,2	71	0,28	0,22	45
KSA 2 / CaCl₂ (dir)	250	1	9	0,09	0,06	0,45	5,3	99	0,36	0,25	44
	250	2	18	0,19	0,05	0,52	5,5	86	0,43	0,20	39
	250	3	9	0,08	0,05	0,42	6,0	70	0,35	0,20	48
	250	4	14	0,12	0,06	0,42	6,2	74	0,31	0,18	44
	500	1	9	0,10	0,06	0,40	5,3	74	0,33	0,20	50
	500	2	20	0,12	0,06	0,40	5,6	88	0,36	0,22	46
	500	3	10	0,11	0,05	0,35	4,7	63	0,28	0,18	44
	500	4	14	0,13	0,06	0,36	6,6	68	0,31	0,21	48
	750	1	12	0,09	0,05	0,31	5,1	59	0,27	0,16	34
	750	2	35	0,12	0,08	0,40	5,6	88	0,53	0,26	47
	750	3	17	0,12	0,05	0,37	4,7	58	0,34	0,21	30
	750	4	12	0,10	0,04	0,32	5,1	56	0,32	0,19	37

Tab. A.13: Schwermetallgehalte (mg/kg) oberirdische Pflanzenmasse (Versuch mit P-Düngern) (Mais)*- Fortsetzung -*

	P-Stufe	Wiederholung	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
KSA 2 / MgCl₂ (ind)	250	1	14	0,10	0,06	0,33	4,4	57	0,26	0,19	43
	250	2	20	0,10	0,05	0,34	5,4	67	0,21	0,19	57
	250	3	10	0,09	0,05	0,28	3,6	57	0,28	0,18	41
	250	4	11	0,10	0,05	0,32	4,6	57	0,24	0,15	28
	500	1	14	0,12	0,05	0,30	3,9	54	0,24	0,17	32
	500	2	12	0,11	0,05	0,31	3,5	53	0,19	0,20	43
	500	3	12	0,10	0,05	0,33	3,7	54	0,28	0,18	35
	500	4	13	0,10	0,04	0,33	4,5	63	0,23	0,18	34
	750	1	19	0,13	0,06	0,37	4,3	66	0,33	0,19	28
	750	2	11	0,13	0,05	0,30	3,5	62	0,33	0,15	30
	750	3	17	0,16	0,05	0,36	3,9	74	0,34	0,19	33
	750	4	12	0,14	0,05	0,42	3,9	58	0,36	0,18	29
KSA 2 / CaCl₂ (ind)	250	1	24	0,14	0,06	0,49	5,3	96	0,42	0,19	38
	250	2	21	0,10	0,06	0,35	5,0	65	0,31	0,20	42
	250	3	10	0,09	0,06	0,38	6,4	63	0,33	0,20	54
	250	4	16	0,11	0,07	0,39	6,3	65	0,42	0,23	58

Tab. A.13: Schwermetallgehalte (mg/kg) oberirdische Pflanzenmasse (Versuch mit P-Düngern) (Mais)*- Fortsetzung -*

	P-Stufe	Wiederholung	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
KSA 2 / CaCl₂ (ind)	500	1	18	0,10	0,05	0,35	5,2	60	0,26	0,20	45
	500	2	13	0,11	0,05	0,33	4,9	57	0,24	0,17	44
	500	3	19	0,10	0,07	0,35	4,8	62	0,25	0,19	39
	500	4	12	0,11	0,05	0,34	5,1	56	0,35	0,19	43
	750	1	15	0,09	0,06	0,38	5,4	63	0,31	0,33	44
	750	2	20	0,10	0,06	0,37	5,5	60	0,26	0,21	38
	750	3	14	0,09	0,05	0,31	4,7	57	0,22	0,21	40
	750	4	21	0,11	0,06	0,37	5,3	61	0,31	0,22	41
KSA 2 / CaCl₂ (dir)+H₂SO₄	250	1	17	0,10	0,06	0,37	5,4	63	0,40	0,19	36
	250	2	30	0,13	0,05	0,35	6,0	77	0,30	0,19	40
	250	3	9	0,10	0,07	0,35	6,1	57	0,26	0,15	34
	250	4	10	0,08	0,05	0,34	5,8	57	0,27	0,18	38
	500	1	13	0,10	0,06	0,33	5,0	59	0,24	0,16	34
	500	2	16	0,11	0,06	0,32	4,3	59	0,34	0,18	32
	500	3	12	0,13	0,06	0,33	4,2	64	0,45	0,17	33
	500	4	15	0,11	0,06	0,31	4,5	58	0,32	0,18	32

Tab. A.13: Schwermetallgehalte (mg/kg) oberirdische Pflanzenmasse (Versuch mit P-Düngern) (Mais)*- Fortsetzung -*

	P-Stufe	Wiederholung	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
KSA 2 / CaCl₂ (dir)+H₂SO₄	750	1	21	0,10	0,06	0,33	4,5	66	0,35	0,16	42
	750	2	12	0,10	0,06	0,31	4,3	56	0,27	0,15	30
	750	3	10	0,11	0,06	0,32	4,2	57	0,35	0,16	29
	750	4	12	0,12	0,05	0,32	4,0	55	0,31	0,17	30
KSA 2 / CaCl₂ (ind)+H₂SO₄	250	1	12	0,12	0,05	0,25	4,3	62	0,33	0,17	33
	250	2	11	0,09	0,05	0,32	4,1	54	0,35	0,19	29
	250	3	17	0,12	0,06	0,66	5,1	61	0,33	0,18	34
	250	4	15	0,14	0,06	0,36	4,2	68	0,30	0,17	31
	500	1	13	0,09	0,05	0,27	3,8	58	0,27	0,18	30
	500	2	13	0,11	0,05	0,29	3,7	55	0,29	0,18	29
	500	3	10	0,10	0,05	0,29	3,2	53	0,25	0,15	28
	500	4	10	0,11	0,05	0,31	3,5	52	0,26	0,16	47
	750	1	10	0,09	0,05	0,28	3,4	59	0,32	0,17	49
	750	2	8	0,13	0,05	0,27	3,0	54	0,27	0,16	40
	750	3	11	0,12	0,05	0,30	3,6	60	0,19	0,16	30
	750	4	21	0,12	0,05	0,34	3,7	63	0,27	0,18	33

Tab. A.13: Schwermetallgehalte (mg/kg) oberirdische Pflanzenmasse (Versuch mit P-Düngern) (Mais)*- Fortsetzung -*

	P-Stufe	Wiederholung	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
KSA 1 / CaCl₂ (dir)	250	1	11	0,09	0,05	0,34	5,1	53	0,38	0,15	38
	250	2	21	0,12	0,05	0,35	5,6	65	0,59	0,19	41
	250	3	23	0,11	0,06	0,35	5,0	79	0,30	0,18	37
	250	4	11	0,12	0,06	0,34	4,9	60	0,34	0,18	39
	500	1	15	0,12	0,06	0,34	4,9	61	0,31	0,19	38
	500	2	11	0,16	0,06	0,47	5,3	59	0,32	0,19	39
	500	3	12	0,09	0,06	0,32	4,5	60	0,26	0,15	37
	500	4	19	0,11	0,05	0,37	4,6	70	0,30	0,19	36
	750	1	7	0,06	0,05	0,29	4,2	49	0,26	0,15	37
	750	2	15	0,07	0,05	0,33	5,1	60	0,23	0,15	34
	750	3	13	0,09	0,06	0,29	5,1	57	0,24	0,16	46
	750	4	11	0,10	0,04	0,28	4,2	60	0,22	0,16	37
KSA 1 / CaCl₂ (ind)	250	1	12	0,07	0,05	0,30	5,8	55	0,21	0,15	39
	250	2	15	0,09	0,05	0,35	5,2	61	0,27	0,16	35
	250	3	14	0,08	0,05	0,30	4,4	55	0,21	0,18	35
	250	4	18	0,11	0,08	0,35	5,0	58	0,35	0,18	48

Tab. A.13: Schwermetallgehalte (mg/kg) oberirdische Pflanzenmasse (Versuch mit P-Düngern) (Mais)											
<i>- Fortsetzung -</i>											
	P-Stufe	Wiederholung	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
KSA 1 / CaCl₂ (ind)	500	1	15	0,09	0,05	0,36	5,0	56	0,28	0,16	33
	500	2	21	0,12	0,08	0,37	6,0	66	0,24	0,17	44
	500	3	11	0,11	0,05	0,33	5,1	61	0,26	0,20	35
	500	4	23	0,10	0,05	0,31	4,9	64	0,26	0,18	34
	750	1	10	0,08	0,06	0,34	5,4	56	0,40	0,19	34
	750	2	12	0,10	0,05	0,33	4,9	56	0,23	0,23	32
	750	3	13	0,10	0,05	0,36	4,8	62	0,31	0,21	34
	750	4	16	0,13	0,06	0,36	4,9	65	0,28	0,19	34
KSA 1 / MgCl₂ (ind)	250	1	15	0,10	0,05	0,32	4,0	50	0,25	0,17	27
	250	2	22	0,12	0,05	0,32	4,0	61	0,24	0,24	47
	250	3	13	0,08	0,05	0,28	3,8	52	0,24	0,17	52
	250	4	16	0,09	0,05	0,30	4,4	56	0,19	0,18	33
	500	1	14	0,10	0,04	0,29	3,7	56	0,19	0,18	34
	500	2	22	0,14	0,06	0,32	3,6	70	0,28	0,23	39
	500	3	15	0,11	0,05	0,29	4,0	61	0,25	0,19	35
	500	4	11	0,11	0,05	0,31	3,8	52	0,24	0,16	35

Tab. A.13: Schwermetallgehalte (mg/kg) oberirdische Pflanzenmasse (Versuch mit P-Düngern) (Mais)											
<i>- Fortsetzung -</i>											
	P-Stufe	Wiederholung	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
KSA 1 / MgCl₂ (ind)	750	1	12	0,14	0,05	0,28	3,0	59	0,26	0,17	34
	750	2	18	0,13	0,05	0,30	3,4	65	0,22	0,15	28
	750	3	14	0,15	0,05	0,32	2,8	64	0,21	0,16	36
	750	4	21	0,14	0,05	0,33	4,0	70	0,24	0,19	36
SSP (Kontrolle)	250	1	17	0,14	0,07	0,32	4,2	72	0,28	0,19	36
	250	2	19	0,13	0,09	0,32	4,1	74	0,30	0,21	34
	250	3	11	0,11	0,07	0,31	4,1	59	0,26	0,15	39
	250	4	16	0,14	0,06	0,31	4,4	68	0,24	0,18	37
	500	1	17	0,12	0,07	0,30	4,6	69	0,38	0,18	43
	500	2	21	0,17	0,10	0,30	3,2	74	0,37	0,21	41
	500	3	17	0,12	0,07	0,30	4,1	70	0,35	0,19	35
	500	4	14	0,14	0,07	0,31	3,6	64	0,33	0,18	39
	750	1	13	0,11	0,06	0,27	2,6	52	0,28	0,16	26
	750	2	11	0,15	0,05	0,28	2,6	52	0,26	0,19	30
	750	3	11	0,12	0,07	0,29	3,2	62	0,32	0,18	46
	750	4	12	0,13	0,07	0,30	2,9	70	0,29	0,18	33

Tab. A.14: Schwermetallgehalte (mg/kg) oberirdische Pflanzenmasse (Versuch mit P-Düngern) (Weizen)

		P-Stufe	Wdh.	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
P-Nullvariante	Disponent	500	1	20	0,15	0,41	0,35	5,7	55	172	0,33	0,29	50
			2	29	0,12	0,34	0,32	5,2	60	144	0,30	0,32	45
			3	20	0,13	0,39	0,35	6,2	54	168	0,39	0,32	57
			4	27	0,11	0,40	0,37	6,0	58	167	0,33	0,28	53
	Monopol		1	46	0,15	0,26	0,43	5,1	76	199	0,40	0,35	32
			2	40	0,16	0,31	0,40	5,1	71	218	0,39	0,35	42
			3	44	0,15	0,30	0,46	5,1	59	220	0,26	0,33	36
			4	46	0,15	0,30	0,43	4,7	69	207	0,33	0,33	33
KSA 2 /CaCl ₂ (ind)	Disponent	500	1	20	0,16	0,46	0,44	6,3	64	196	0,32	0,30	67
			2	22	0,15	0,42	0,40	5,6	59	185	0,28	0,29	59
			3	24	0,14	0,42	0,31	5,8	59	199	0,29	0,28	61
			4	24	0,14	0,43	0,37	6,1	61	195	0,30	0,31	64
	Monopol		1	28	0,03	0,27	0,37	4,8	62	211	0,40	0,35	30
			2	28	0,06	0,29	0,38	4,7	58	197	0,33	0,31	29
			3	30	0,11	0,27	0,42	5,5	69	210	0,29	0,30	31
			4	26	0,05	0,30	0,42	4,6	60	202	0,34	0,34	29

Tab. A.14: Schwermetallgehalte (mg/kg) oberirdische Pflanzenmasse (Versuch mit P-Düngern) (Weizen)*-Fortsetzung-*

		P-Stufe	Wdh.	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
KSA 2/ CaCl2+H2SO4 (ind)	Disponent	500	1	37	0,19	0,45	0,39	4,3	71	211	0,83	0,37	54
			2	30	0,19	0,47	0,38	4,1	59	208	0,57	0,29	54
			3	35	0,19	0,49	0,40	4,6	59	229	0,33	0,29	56
			4	37	0,23	0,55	0,43	4,8	70	241	0,54	0,35	67
	Monopol		1	20	0,08	0,32	0,43	5,4	57	261	0,44	0,37	37
			2	26	0,12	0,30	0,43	4,5	76	245	0,39	0,35	37
			3	28	0,14	0,28	0,42	4,7	61	232	0,39	0,28	33
			4	29	0,08	0,26	0,39	4,1	64	233	0,36	0,29	34
KSA 1/ CaCl2 (ind)	Disponent	500	1	27	0,17	0,47	0,40	5,8	61	199	0,37	0,37	55
			2	24	0,17	0,47	0,39	5,6	60	188	0,35	0,32	56
			3	20	0,14	0,40	0,41	5,9	61	187	0,32	0,28	52
			4	28	0,19	0,39	0,43	4,1	60	177	0,30	0,26	45
	Monopol		1	35	0,17	0,33	0,43	5,3	72	239	0,44	0,38	49
			2	31	0,17	0,30	0,38	6,0	66	226	0,45	0,41	55
			3	25	0,14	0,30	0,41	5,4	62	211	0,42	0,34	44
			4	30	0,15	0,29	0,42	5,8	60	206	0,33	0,28	38

Tab. A.14: Schwermetallgehalte (mg/kg) oberirdische Pflanzenmasse (Versuch mit P-Düngern) (Weizen)*-Fortsetzung-*

		P-Stufe	Wdh.	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
KSA 1/ MgCl ₂ (ind)	Disponent	500	1	27	0,21	0,36	0,38	4,3	59	5,7	0,27	0,29	42
			2	26	0,17	0,43	0,38	5,4	62	6,0	0,30	0,31	52
			3	31	0,21	0,40	0,39	4,3	69	5,5	0,36	0,32	51
			4	32	0,22	0,42	0,39	5,2	70	5,7	0,33	0,34	50
	Monopol		1	32	0,16	0,29	0,39	4,4	67	7,5	0,42	0,31	43
			2	26	0,19	0,29	0,42	4,0	65	7,9	0,35	0,30	39
			3	28	0,20	0,32	0,41	4,0	66	8,0	0,41	0,31	37
			4	36	0,19	0,27	0,37	4,3	70	7,3	0,40	0,29	39
SSP (Kontrolle)	Disponent	500	1	26	0,24	0,48	0,40	5,0	66	7,1	0,33	0,27	42
			2	23	0,22	0,43	0,39	4,7	64	7,0	0,34	0,30	52
			3	27	0,21	0,43	0,41	4,1	64	7,1	0,26	0,30	47
			4	24	0,25	0,49	0,36	4,6	59	7,3	0,37	0,32	49
	Monopol		1	38	0,22	0,27	0,42	3,7	67	8,9	0,30	0,28	31
			2	33	0,20	0,31	0,40	3,6	65	8,8	0,34	0,30	32
			3	33	0,24	0,32	0,39	3,3	64	9,0	0,38	0,37	33
			4	28	0,23	0,32	0,42	3,4	60	9,0	0,28	0,29	34

[illegible][illegible]

Tab. A.15: Korrelationen (Pearson) zwischen dem kalkulierten Schwermetallgehalt im Substrat zu Versuchsbeginn und den königswasserlöslichen Schwermetallgehalten im Versuchssubstrat nach der Ernte (Versuch mit P-Düngern) (Mais)
-Fortsetzung-

[illegible]

Tab. A.16: Korrelationen (Pearson) zwischen den P- und Schwermetallgehalten in der oberirdischen Pflanzenmasse nach der Ernte (Versuch mit P-Düngern) (Mais)

	Al-Gehalt Spross		As-Gehalt Spross		Cd-Gehalt Spross		Cr-Gehalt Spross		Cu-Gehalt Spross	
	Korrelations- koeffizient (r)	Signifikanz (p)	Korrelations- koeffizient (r)	Signifikanz (p)	Korrelations- koeffizient (r)	Signifikanz (p)	Korrelations- koeffizient (r)	Signifikanz (p)	Korrelations- koeffizient (r)	Signifikanz (p)
P- Gehalt Spross	0,203	n.s.	0,404*	0,033	0,574**	0,001	0,352	n.s.	0,271	n.s.
	Fe-Gehalt Spross		Ni-Gehalt Spross		Pb-Gehalt Spross		Zn-Gehalt Spross			
	Korrelations- koeffizient (r)	Signifikanz (p)	Korrelations- koeffizient (r)	Signifikanz (p)	Korrelations- koeffizient (r)	Signifikanz (p)	Korrelations- koeffizient (r)	Signifikanz (p)		
P- Gehalt Spross	0,572**	0,001	0,537**	0,001	0,405*	0,033	0,147	n.s.		

Tab. A.17: Korrelationen (Pearson) zwischen den Schwermetallgehalten in der oberirdischen Pflanzenmasse und Versuchsubstrat nach der Ernte (Versuch mit P-Düngern) (Mais)

[illegible]

Tab. A.17: Korrelationen (Pearson) zwischen den Schwermetallgehalten in der oberirdischen Pflanzenmasse und Versuchssubstrat nach der Ernte (Versuch mit P-Düngern) (Mais)-*Fortsetzung*-

[illegible]

Tab. A.18: Korrelationen (Pearson) zwischen den kalkulierten Schwermetallfrachten und den Schwermetallgehalten in der oberirdischen Pflanzenmasse (Versuch mit P-Düngern) (Mais)

[illegible]

Tab. A.18: Korrelationen (Pearson) zwischen den kalkulierten Schwermetallfrachten und den Schwermetallgehalten in der oberirdischen Pflanzenmasse (Versuch mit P-Düngern)–*Fortsetzung*

[illegible]

Lebenslauf

Judith Schick
Burgstraße 3
31234 Edemissen

geboren am 30.03.1979 in Mainz

Schulbildung:

1985-1989	Grundschule Walluf
1989-1995	Gymnasium Eltville
1995-1998	Gymnasium Rheingauschule Geisenheim
1998	Abitur

Freiwilliges Soziales Jahr:

1998-1999	Klinik für Psychiatrie und Psychotherapie St. Valentinushaus Kiedrich
-----------	---

Hochschulstudium:

WS 99/00 - WS 00/01	Studium der Englischen Philologie (HF)/Skandinavistik (NF)/Völkerkunde (NF) an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
WS 00/01 - SS 01	Studium der Englischen Philologie (HF)/Geographie (NF)/ Ethnologie (NF) (M.A.) an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
SS 01- SS 02	Studium der Englischen Philologie (1.HF)/Geographie (2.HF) (M.A.) an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

WS 02/03 - WS 05/06 Studium der Englischen Philologie (2.HF/M.A.) an der Freien Universität Berlin

Mai 2005 Abschluss des Studiums der Englischen Philologie

ab WS 02/03 Studium der Geographie (1.HF/M.A.) an der Humboldt-Universität zu Berlin

August 2006 Abschluss des Studiums der Geographie, Thema der Magisterarbeit: *„Zur Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit von Uran aus Rohphosphaten und Phosphatdüngern“*

Praktika:

August 2004-Oktober 2004 Praktikum im Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig

April 2005- September 2006 Praktikum im Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig zwecks der Durchführung von Gefäßversuchen, Boden- und Pflanzenanalysen sowie der Anfertigung einer Magisterarbeit

Wissenschaftliche Tätigkeit:

September 2006-Januar 20008 Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (ab. 1.1. 2008 Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen) im Rahmen des EU-Projektes SUSAN (Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery)

Allgemeine Vorveröffentlichungen und Tagungsbeiträge :

Schnug, E., Eckardt, F., Haneklaus, S. und Schick, J. (2008): Phosphor, Landwirtschaft und nachhaltige Entwicklung. Ökologie und Landbau. Heft 3: 52-54.

Schick, J., Schroetter, S., Lamas, M., Rivas, M., Kratz, S. und Schnug, E. (2008): Soil to plant interface of Uranium, in: Schnug, Ewald (Hg.): Loads and Fate of fertiliser derived Uranium, Braunschweig 2008.

Schick, J., Kratz, S. & Schnug, E. Ökologische Bewertung von P-haltigen Düngern. Vortrag auf dem 11. Düngungstag Mecklenburg-Vorpommern am 9. Oktober 2008 in Güstrow.